ДЕМИЯ НАУК СССР

ИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

ФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

16678—20255

*

6 1958

ЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219; Балтийский пос., д. 42-Б

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 16678—20255 **№ 6** **25 марта 1958 г.**

I

Рефераты 16678—17754

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

16678. **Успехи химической промышленности Советского Союза за 40 лет. Тихомиров С. М., Зараев И. К.,** Успехи химии, 1957, 26, № 11, 1203—1229

Хим. пром-сть дореволюционной России. Развитие советской хим. пром-сти (научно-технич. база; политика партии и правительства; общие итоги; географич. размещение; задачи и пути решения). Научно-технич. задачи дальнейшего развития хим. пром-сти. Библ. 34 назв. Д. Т.

16679. **Успехи физической химии в СССР к сороковой годовщине Великой Октябрьской социалистической революции.**— Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2159—2161

16680. **Развитие кристаллографии в СССР за 40 лет.**— Кристаллография, 1957, 2, № 5, 577—583

16681. **Развитие химической физики в СССР за 40 лет. Кондратьев В. Н.,** Успехи химии, 1957, 26, № 11, 1310—1319

Библ. 78 назв. Д. Т.

16682. **Развитие коллоидной химии в СССР за 40 лет. Ребиндер П. А.,** Успехи химии, 1957, 26, № 11, 1320—1342

Обстоятельный обзор. Библ. 337 назв. Д. Т.

16683. **Сорок лет развития неорганической химии в СССР. Черняев И. И.,** Успехи химии, 1957, 26, № 11, 1230—1240

Библ. 31 назв. Д. Т.

16684. **Успехи аналитической химии за 40 лет. Алимарин И. П.,** Успехи химии, 1957, 26, № 11, 1343—1354

Библ. 90 назв. Д. Т.

16685. **Советская органическая химия за 40 лет. Несмеянов А. Н., Кабачник М. И.,** Успехи химии, 1957, 26, № 11, 1241—1294

Обстоятельный обзор. Библ. 430 назв. Д. Т.

16686. **Основные этапы в развитии химии высокомолекулярных соединений [в СССР] за 40 лет. Коршак В. В.,** Успехи химии, 1957, 26, № 11, 1295—1309

Библ. 169 назв. Д. Т

16687. **Развитие физиологии и биохимии растений на Украине за 40 лет (1917—1957). Любинский, Оканенко** (Розвиток фізіології і біохімії рослин на Україні за 40 років (1917—1957). Любинський М. А., Оканенко А. С.), Укр. ботанічний ж., 1957, 14, № 3, 42—52 (укр.)

16688. **Достижения отечественной фармакотерапии за 40 лет. Машковский М. Д.,** Клинич. медицина, 1957, 35, № 10, 67—79

16689. **40-летие Великой Октябрьской социалистической революции и развитие химии на Украине.**— Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 563—566

16690. **О развитии химии в Киевском государственном университете им. Т. Г. Шевченко в годы Советской власти. Шевченко Ф. Д.** (Про розвиток хімії у Київському державному університеті ім. Т. Г. Шевченка за роки Радянської влади. Шевченко Ф. Д.), Наук. зап. Київськ ун-т, 1957, 16, № 15, 5—12 (укр.)

16691. **Винодельческая промышленность Молдавии к 40-й годовщине Великого Октября. Унгурян П. Н.** (Индустрия де винэрит а Молдовей кэтре аниверсаря 40 а Марелуй Октомбрие. Унгурян П. Н.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 5, 45—47 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 5, 45—47 (русск.)

16692. **Мукомольно-крупяная промышленность за 40 лет Советской власти. Белозеров-Мухин Г.,** Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 11, 17—19

16693. **Государственное сельскохозяйственное мукомолье за 40 лет. Теленгатор М., Терещенко А.,** Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 11, 26—27

16694. **Элеваторно-складское хозяйство к 40-летию Великого Октября. Бородин А.,** Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 11, 8—10

16695. **Горьковская мельница за годы Советской власти. Зубков В.,** Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 11, 21—22

Краткие сведения о развитии мельницы № 1 им. Калинина в г. Горьком (основана 1872). Приведены 3 фото. Д. Т.

16696. **[Ленинградский мельничный] Комбинат им. В. И. Ленина к 40-й годовщине Великого Октября. Гросман И.,** Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 11, 19—21

16697. **Челябинскому элеватору 40 лет. Ботов П., Вирник И.,** Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 11, 11—12

16698. **Николай Николаевич Зинин. Мусабеков Ю. С.,** Вестн. высш. школы, 1957, № 10, 85—89

Краткая биография и сведения о научных исследованиях, подробнее — о педагогич. деятельности. Использованы некоторые архивные материалы. Д. Т.

16699. **Анри Муассан. (К пятидесятилетию со дня смерти). Искольдский И. И.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 639—641

16700. **Жизнь и творчество Марии Склодовской-Кюри. Жолио-Кюри Ирэн,** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 3. М., АН СССР, 1957, 39—48

16701. **Ирен Жолио-Кюри. Тейак** (Irène Joliot-Curie (1897—1956). Teillac Jean), Cahiers phys., 1957, № 82, 217—222 (франц.)

Некролог. Приведены перечни важнейших должностей, почетных званий и научных публикаций. Д. Т.

16702. **Георгий Григорьевич Уразов. Лепешков И. Н.,** Ж. неорганической химии, 1957, 2, № 11, 2497—2506

Некролог. Приведен список научных трудов. См. также РЖХим, 1957, 70804, 76326. Д. Т.

16703. **Вячеслав Васильевич Лебединский. Звягинцев О.,** Ж. неорганической химии, 1957, 2, № 8, 1713—1719

Некролог чл.-корр. АН СССР В. В. Лебединского (1888—1956), видного исследователя в области комплексных соединений (Ин-т общей и неорганич. химии АН СССР). Приведен список научных трудов. Д. Т.

16704. **70-летие со дня рождения профессора Павла Силина.**— (70-lecie urodzin prof. Pawła Silina.—), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 9, 228 (польск.)

См. также РЖХим, 1957, 62803, 65417—65419, 73581. Д. Т.

16705. **Борис Никанорович Тютюнников. К 60-летию со дня рождения.**— Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 3—4

См. также РЖХим, 1956, 18381. Д. Т.

16706. **Задачи Института электрохимии. Фрумкин А. Н.,** Вестн. АН СССР, 1957, № 10, 99—101

О задачах ин-та, вновь организуемого в системе АН СССР. Д. Т.

16707. **Развитие науки в области сыроделия. Климовский И., Розанов А.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 11, 49—51

Краткие сведения о н.-и. учреждениях (СССР), их развитии и деятельности. Д. Т.

16708. **Элементы политехнического обучения на уроках химии в школе. Бусина М. Д.** (Мекдепде химияны окатмакда политехники окувың элементлери. Бусина М. Д.), Методик йыгынды. Мекдеплер ылмы-барлаг инст. ТуркмССР, 1957, № 1, 53—59 (туркм.)

16709. **Связь химии с сельским хозяйством. Сарыбаев С.** (Химияның оба хожалыгы билен багланышыгы. Сарыбаев С.), Методик йыгынды. Мекдеплер ылмы-барлаг инст. ТуркмССР, 1957, № 1, 46—52 (туркм.)

Методическая статья. Д. Т.

16710. **Три занятия по химии на тему «Алюминий» в X классе. Григорьева А. И.** (10 класстарда химия сабагы боюнча «Алюминий» деген теманын биринчи үч сабагы. Григорьева А. И.), Мугалимдерге жардам, 1957, № 10, 19—24 (кирг.)

16711. **Изучение природных богатств Азербайджана на уроках химии в IX и X классах. Алиев** (IX вә X синифләрдә кимя дәрсләриндә Азәрбайҹанын тәбии сәрвәтләринин өйрәдилмәси. Әлиев Р.), В сб.: Кимя вә биолокия тәдриси. Бурах. 3. Бакы, 1957, 3—15 (азерб.)

16712 К. **Справочник химика. Лёбель, Жувара** (Indrumătorul chimistului. Löbel Mircea, Juvara Adriana. Bucureşti, Ed. tehn., 1956, 484 p., 15,60 lei) (рум.)

16713 К. **Через алхимию к химии. Рид** (Through alchemy to chemistry: a procession of ideas and personalities. Read John. London, Bell, 1957, xvii, 206 pp., ill., 18 sh. 6 d.) (англ.)

16714 К. **Основы химии. Грехэм, Крагг** (The essentials of chemistry. Graham Ronald Powell, Cragg L'Aurence Harold. London, Harrap, 1957, xi, 598 pp., ill., 25 sh.) (англ.)

16715 К. **Химия. Сиэнко, Плейн** (Chemistry. Sienko Michell Joseph, Plane Robert Allen. New York — London, McGraw — Hill, 1957, x, 621 pp., ill., 50 sh. 6 d.) (англ.)

16716 К. **Химия и товароведение химических товаров. Часть неорганическая. Изд. 4-е, просмотр. Шенк** (Chemie mit Chemikalienkunde. Anorg. Teil. 4. durchges. Aufl., Schenk Daniel. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1957, VII, 194 S., ill., 5.40 DM) (нем.)

16717 К. **Курс общей химии. Часть 1. Элементы физической химии. Часть 2. Неорганическая химия. Изд. 2-е. Штейн** (Curs de chimie generală. Ed. 2-a. Stein Emil. Inst. med. Timişoara, 1956. Part. 1-a: Elemente de chimie fizică, 293 p., il. Part. 2-a: Chimie anorganică, 174 p., il.) (рум.)

16718 К. **Общая химия. Учебник для технических училищ. Макарович, Тарангул, Фэркэшану** (Chimie generală. Manual pentru şcoli tehnice. Macarovici Const. Gh., Tarangul Eugenia, Fărcăşanu Valeriu. Bucureşti, Ed. tehn., 1957, 308 p., il., 8,25 lei) (рум.)

16719 К. **Основы химии для технических профессий. Изд. 11-е, испр. и расш. Штапф** (Grundlagenchemie für technische Berufe. 11. verb. und erw. Aufl. Stapf Helmut. Leipzig, Fachbuchverl., 1957, XI, 289 S., ill., 7.80 DM) (нем.)

16720 К. **Неорганическая химия. Учебник для VII класса.** (Szervetlen vegytan. Tankönyv a VII. osztály számára. Bukarest, Állami Tanügyi és Pedagóg. Könyvkiadó, 1957, 200 l., ill., 2,50 lei) (венг.)

16721 К. **Химия. Для IX класса. Изд. 8-е. Туркевич** (Chemia. Dla kl. 9. Wyd. 8. Turkiewicz Eugeniusz. Warszawa, Państw. Zakł. Wydawn. Szkoln., 1957, 96 s., il., 2.70 zł.) (польск.)

16722 К. **Учебник химии для школ повышенного типа. Единый учебник для школ первой и второй ступени. Изд. 2-е, просмотр. Виндерлих, Петер** (Lehrbuch der Chemie für höhere Lehranstalten. Einheitsausg. f. Unter- und Oberstufe. 2. durchges. Aufl. Winderlich Rudolf, Peter Walrad. Braunschweig-Berlin-Stuttgart, Vieweg & Sohn, 1957, VIII, 447 S., ill., 11.80 DM) (нем.)

16723 К. **Учебник химии для школ повышенного типа. Издание для реальных училищ второй ступени. Часть 3. Органическая химия. Женетт** (Lehrbuch der Chemie für höhere Schulen. Ausg. f. Oberrealschulen. T. 3. Organische Chemie. Jenette Alfred. München, Nayer. Schulbuch-Verl., 1957, 206 S., ill., 7.80 DM) (нем.)

16724 К. **Общая химия. Для I класса нехимических техникумов. Изд. 4-е. Ротницкий** (Chemia ogólna. Dla kl. 1 techników niechemicznych. Wyd. 4. Rotnicki Julian. Warszawa, Państw. Wydawn. Szkoln. Zawod., 1957, 307 s., il., 12 zł) (польск.)

16725 К. **Практические работы по общей химии.** Ред. **Хаммер, Билеган** (Lucrări practice de chimie generală. Red. Hammer A., Bilegan C. Inst. med. Timişoara, 1956, 194 p., il.) (рум.)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

16726 К. **6-й коллоквиум по изучению атомов и молекул радиочастотными методами, состоявшийся в Ренне и Сен-Мало 24—26 апреля 1957 г.** (6e colloque Ampère. Rennes — St-Malo. 24—25—26 avril 1957. Arch. sci., 10 rasc. spéc. Genève, libr. univ., 1957, 296 p., ill.) (франц.)

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

16727. **Принципиальное расмотрение периодической системы элементов. Асунмаа, Лепсиус** (Prinzipielle Betrachtungen im Periodischen System der Elemente. Asunmaa S. K., Lepsius Richard), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 14, 324 (нем.)

Приводятся совместно 2 таблицы, в одной из которых даны числа заполнения, *s*, *p*, *d*, *f*-атомных оболочек и суммы чисел заполнения, *s*, *p*- и *d*, *f*-электронов попарно в зависимости от главного квантового числа *n*. В другой таблице приводятся числа заполнения и комбинации чисел нуклонов четно-четных ядер, представленных в системе координат *U* и *P — U* (РЖХим, 1957, 7123). Путем сравнения этих двух таблиц делается попытка найти соотношения между нуклонными числами заполнения, аналогичные соотношениям в атомной оболочке. Каких-либо конкретных выводов не сделано. Д. Гречухин

16728. **О дипольном уширении близких по свойствам ядер в ядерном квадрупольном резонансном поглощении. Кано** (核四極共鳴収吸に於ける „Semi-like" uclei のdipolar broadening について. 加納直二), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1957, № 107, 12—23 (японск.)

16729. **Схема распада Ne^{23}. Овчинников В. М., Немилов Ю. А., Александрова М. Л., Ломоносов И. И.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 12, 1417—1418

Исследован γ-спектр изотопа Ne^{23} ($T_{1/2}$ 40,2 сек.), полученного в р-ции $Na^{23}(n, p)Ne^{23}$. Для Ne^{23} обнаружена только одна γ-линия с *E* 440 ± 5 *кэв*. Наблюдавшаяся γ-линия с энергией 1,63 *Мэв* отнесена к γ-излучению F^{20} ($T_{1/2}$ 10,7 сек.), образующемуся по р-ции $Na^{23}(n, \alpha)F^{20}$. Предлагается схема распада Ne^{23}. В. Ионов

16730. **Правила отбора по изотопическому спину. XI. Состояния N^{14} с *E* 8,06 и 6,23 *Мэв*. Уилкинсон, Блум. XII. Зеркальные реакции $Li^6(d,n)Be^7$ и $Li^6(d,p)Li^7$. Уилкинсон** (Isotopic spin selection rules. XI. The 8.06 and 6.23 mev states of ^{14}N. Wilkinson D. H., Bloom S. D. XII. The mirror reaction $^6Li(d, n)^7Be$ and $^6Li(d, p)^7Li$. Wilkinson D. H.), Philos. Mag., 1957, 2, № 13, 63—82, 83—92 (англ.)

Изучена схема распада уровней N^{14} с *E* 8,06 и 6,23 *Мэв*. Изучены зеркальные р-ции $Li^6(d, n)Be^7$ и $Li^6(d, p)Li^7$, ведущие на первые возбужденные состояния зеркальных уровней. Li^6 получен бомбардировкой Li_2^6O дейтронами. Зеркальные р-ции этого типа являются удобным объектом для изучения правил отбора, следующих из гипотезы о зарядной независимости. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 6855. Г. Соколик

16731. **Катализированные ядерные реакции. Эрдёш** (Die katalytische Kernreaktion. Erdös P.), Chimia, 1957, 11, № 9, 272—276 (нем.) Обзор. Библ. 4 назв. Г. С.

См. также: раздел *Изотопы*

АТОМ

Редактор *И. М. Яшин*

16732. **Дополнительные интегралы движения для атома водорода. Добронравов Ю. А.**, Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 10, 5—10 (рез. англ.)

С помощью перехода от координат в импульсном пространстве к координатам 4-мерной сферы (дискретный спектр) или 4-гиперболоида (непрерывный спектр) автор устанавливает, что симметрия ур-ния Шредингера для атома водорода соответствует 4-мерному вращению (дискретный спектр) или группе Лорентца (сплошной спектр). 6 параметрам этих групп соответствуют 6 инфинитизимальных операторов, преобразующих ур-ние Шредингера. В квантовой механике им соответствуют 3 оператора момента и 3 других оператора: $\mathbf{n} = (2h)^{-1}(2\mu/-H)^{1/2}[(2\mu)^{-1}(\mathbf{p}\times\mathbf{m} - \mathbf{m}\times\mathbf{p}) - e^2\mathbf{r}r^{-1}]$ (для дискретного спектра) и $\mathbf{k} = (2h)^{-1}(2\mu/H)^{1/2}[(2\mu)^{-1}(\mathbf{p}\times\mathbf{m} - \mathbf{m}\times\mathbf{p}) - e^2\mathbf{r}r^{-1}]$ (в случае сплошного спектра). Интеграл движения **n** с точностью до множителя совпадает с радиусом-вектором другого фокуса эллипса, так что **n** фиксирует направление орбиты. Дополнительное вырождение в кулоновом поле связано с замкнутостью траектории) (периодичность траектории). А. Зимин

16733. **Применение вариационного метода к проблемам атомного рассеяния. V. Предельное значение сечения упругого рассеяния электронов на атомах водорода при нулевой энергии. Ситон** (The application of variational methods to atomic scattering problems. V. The zero energy limit of the cross-section for elastic scattering of electrons by hydrogen atom. Seaton M. J.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1227, 522—530 (англ.)

Предельное значение сечения $Q(k^2)$ при $k^2 \to 0$ вычисляется с помощью *s*-фазы, найденной из решения ур-ния Шредингера вариационным методом с 2-параметрич. вариационными функциями. Рассмотрены приближения: центрального поля, обменное и обменно-поляризационное (с учетом относительной координаты электронов r_{12}). Расчеты показывают, что учет обменного эффекта сильно изменяет волновые функции, особенно в симметричном состоянии, для которого оказалась пригодной лишь функция в виде: $F(r) = k^{-1}\sin kr + a[1 - \exp(-2r)]\cos kr + dr\exp(-r)$; $d = 10, 54$; $a = -8{,}12$. Коэфф. в экспоненте найден с помощью численного решения обменного ур-ния. Поляризационный эффект (r_{12}) сильно изменяет волновые функции, но мало влияет на величину сечения рассеяния. Вообще, величина сечения не сильно различается во всех рассмотренных приближениях. Согласно расчетам, $Q(0) = \pi a_0^2(a_+^2 + 3a_-^2) = 5{,}76 \cdot 10^{-15}$ *см*² с ошибкой не более 15%, причем $a_- = -2{,}33$; $a_+ = -7{,}01$. А. Зимин

16734. **Сечение упругого столкновения атомов водорода друг с другом. Кудрявцев В. С.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, № 1 (7), 243—250 (рез. англ.)

Волновая функция системы H—H записывается в виде $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Sigma\chi_n(\mathbf{r})\,\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ разложения по электронным функциям φ молекулы H при заданном положении атомов (**r**). χ_n описывают движение частиц в поле

$\varepsilon_n(r)$, где $\varepsilon_n(r)$ — молекулярные термы и имеют асимптоты в виде суперпозиции плоской и рассеянной волн. Транспортные сечения ($\langle 1 - \cos\theta \rangle$, $\langle 1 - \cos^2\theta \rangle$) рассчитываются в квазиклассич. приближении (квантовые эффекты, связанные с тождественностью атомов, в этих величинах роли не играют). Для малых r энергии термов $^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$ выбираются в виде асимптот: $\varepsilon_g = r^{-1} - 1{,}89$, $\varepsilon_n = r^{-1} - 1{,}12$, для больших энергий взаимодействие выбирается в виде: $U_{g,u} = r^{-1} - U_0 (r \leqslant U_0^{-1})$, $U_{g,u} = 0 (r > U_0^{-1})$. Большие энергии ограничиваются адиабатичностью движения атомов $E \ll 25$ *кэв*. В случае больших энергий вычисляются также поправки к транспортным сечениям с точностью до E^{-2}. Результаты для промежуточных энергий получены сшиванием графиков для малых и больших энергий. А. Зимин

16735. **Упругое рассеяние электронов с малыми энергиями на азоте и кислороде. Хаммерлинг, Шайн, Кайвел** (Low-energy elastic scattering of electrons by oxygen and nitrogen. Hammerling P., Shine W. W., Kivel B.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 7, 760—764 (англ.)

Вычислены сечения упругого рассеяния электронов на O и N при малых энергиях (S — рассеяние). Для определения фаз численно интегрируется ур-ние Шредингера с потенциалом в виде $U = U_H - U_P - \gamma U_E$, где U_H — потенциал Хартри, $U_P = p / (r^2 + d^2)$ — поляризационный потенциал, $U_E = 6 [3/32\pi^2]^{1/3} (\rho r^{-2})^{1/3}$, где ρ — плотность электронов. Постоянная p определена по константам экранирования Слейтера, d^2 — из экспериментов, γ выбрана равной 0,413. Сечения при энергии 13,6 *эв* оказались равными $Q_N = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$ *см*, $Q_O = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$ *см*^{2}. Учет обмена и поляризационного эффекта при расчете сечений приводит к лучшему согласию теоретич. и эксперим. величин электропроводности воздуха. Рассматриваемый метод может быть применен для других атомов. А. Зимин

16736. **Когерентное рассеяние γ-лучей K-электронами тяжелых элементов. IV. Рассеяние γ-лучей с энергиями 1,28 и 2,56 mc^2 в ртути. Браун, Мейерс** (The coherent scattering of γ-rays by K electrons in heavy atoms. IV. The scattering of 1.28 and 2.56 mc^2-γ-rays in mercury. Brown G. E., Mayers D. F.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A242**, № 1228, 89—95 (англ.)

Приводятся результаты расчетов когерентного рассеяния γ-лучей с энергиями 1,28 и 2,56 mc^2. Метод расчета изложен в части III (РЖфиз, 1956, 34285). Расчеты проведены с учетом полиномов с $l \leqslant 10$ (для 1,28 mc^2), $l \leqslant 22$ (2,56 mc^2). Расчеты подтверждаются сравнением величин фотоэлектронных сечений с результатами других авторов. Для сравнения результатов с экспериментами на свинце использована полуэмпирич. ф-ла для амплитуды рассеяния: $M = ee' \int |\psi|^2 \exp(i\Delta\mathbf{kr}) f(r) d^3r$, где $f(r)$ выбрана равной $1/(E + Za/r)$. Расчеты показывают, что амплитуда с изменением поляризации согласуется с расчетами в приближении форм-фактора, что дает возможность экстраполировать ее при больших энергиях, а амплитуда без изменения поляризации при больших энергиях становится пренебрежимо малой при средних и больших углах. Расчеты авторов лучше других согласуются с экспериментом; некоторое расхождение при больших энергиях (2,58 mc^2) приписывается неупругому рассеянию благодаря виртуальному парообразованию в кулоновском поле ядра (Дельбрук). А. Зимин

16737. **Излучение света, вызываемое отдельными α-частицами, в чистом аргоне и в аргоне с примесью других газов. Де-Микелис, Форте** (Emissione di luce provocata da singole particelle α in argon puro e in miscela con altri gas. De Michelis B., Forte M.), Nuovo cimento, 1956, 4, Suppl. № 2, 962—968 (итал.)

α-частицы из полониевого источника, тормозясь в газе, вызывают УФ-свечение, которое переводится в видимую часть спектра флуоресцирующим слоем салициловокислого натрия и регистрируется фотоэлектронным умножителем. Измерялись амплитуда и продолжительность импульсов на выходе усилительного устройства в зависимости от давления аргона и состава примесей. В аргоне повышенной чистоты продолжительность импульса равна $3 \cdot 10^{-6}$ сек. в широком интервале давлений (50—100 *см* рт. ст.). Добавление малых примесей H_2, O_2 и CO_2 значительно уменьшает продолжительность импульса, доводя ее до минимума (10^{-7} сек.), определяемого разрешением усилительной схемы. В. Антоненко

16738. **Спектроскопия излучения при сверхнизкой температуре (охлаждение гелием II). Брошар, Шаббаль, Шантрель, Жаккино** (Spectroscopie d'émission à très basse température (refroidissement par hélium II). Brochard Jean, Chabbal Robert, Chantrel Henri, Jacquinot Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 15, 935—937 (франц.)

Применяя в качестве источника света разрядную трубку с полым катодом, охлаждаемым жидким гелием в потоке, изучались тонкая и сверхтонкая структуры триплетов гелия λ 4713 и λ 4471 A. Метод дает возможность получить очень тонкие линии. Напр., при разрядном токе 30 *μа* ширина линии λ 4713 A соответствует допплеровской при т-ре 6° K. В. Антоненко

16739. **О магнитном резонансе атомных уровней ртути, возбужденных электронной бомбардировкой. Пебе-Перула, Броссель, Кастлер** (Sur la résonance magnétique des niveaux atomiques du mercure excités par bombardement électronique. Pebay-Peyroula Jean-Claude, Brossel Jean, Kastler Alfred), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 1, 57—59 (франц.)

Свет, излучаемый атомами, возбужденными при бомбардировке электронами с энергией, немного превышающей энергию возбуждения, частично поляризован. При таком возбуждении зеемановские подуровни заселены неодинаково и магнитный резонанс можно наблюдать по деполяризации света. Этот метод был применен к изучению многочисленных атомных уровней Hg. При энергии электронов 8 *в* возможен лишь переход $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$ (λ 2537 A). Для магнитного поля H_z, соответствующего множителю Ланде $g = 1{,}48$, наблюдается магнитный резонанс уровня 6^3P_1. Определено время жизни $\tau \approx 10^{-7}$ сек. При энергиях электронов, превышающих 12 *в*, возбуждаются все уровни и интерпретация полученных результатов становится очень сложной. В. Антоненко

16740. **Дипольный магнитный резонанс при 3,245 и 12,67 *Мгц* на оптически ориентированных атомах натрия. Жёне, Винценц, Бене, Экстерман** (Resonance dipolaire magnétique à 3,245 et 12,67 Mc/s sur des atomes de sodium orientés optiquement. Geneux E., Vincenz B., Bene G., Extermann R.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 333—335 (франц.)

На установке для оптич. ориентации пучков атомов натрия по методу Кастлера были изучены дипольные магнитные резонансы в относительно слабых полях. При частоте 3,245 *Мгц* измерены амплитуда и ширина линии, соответствующей переходу

между $F = 2$, $m_F = 2 \rightarrow F = 2$, $m_F = 1$, которые растут с ростом приложенной ВЧ-мощности. Миним. ширина линии обусловлена главным образом неоднородностью постоянного магнитного поля. Для 12,67 *Мгц* при малых ВЧ-мощностях разрешены еще 4 резонанса (2 для σ^-, 2 для σ^+), а с ростом мощности остается по одному резонансу. С уменьшением частоты уменьшается и мощность, необходимая для полного насыщения резонанса. В. Антоненко

16741. **Эффект Штарка на уровне 6^3P_1 атома ртути.** **Бламон, Броссель** (Effet Stark du niveau 6^3P_1 de l'atome de mercure. Blamont Jacques Emile, Brossel Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2038—2040 (франц.)

Эффект Штарка на уровне 6^3P_1 атома Hg изучался с помощью метода магнитного резонанса, который ранее применялся для изучения возбужденных состояний (Brossel J., Bitter F., Phys. Rev., 1952, 86, 308). Для четных изотопов Hg эффект хорошо укладывается в квадратичную форму. Постоянные штарковского смещения нечетных изотопов связаны с постоянными четных изотопов. Опыт подтверждает теор. рассчитанные зависимости этих постоянных. В. Антоненко

16742. **Оптическая ориентация атомов цезия в насыщенных парах.** **Бланден, Барра** (Orientation optique d'atomes de coesium dans la vapeur saturante. Blandin André, Barrat Jean-Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2041—2043 (франц.)

Метод оптич. ориентации атомов применен к насыщ. парам Cs. Использован резонансный свет цезия λ 8943 и λ 8521 A. Наблюдались несимметричные резонансные кривые для σ^- и σ^+. Степень поляризации повышена добавлением водорода при давлении порядка 0,5 *мм* рт. ст. Ширина линии магнитного резонанса в основном определяется неоднородностью постоянного магнитного поля. В. Антоненко

См. также: Расчет многоэлектронных систем 16743, 16744. Периодич. системы 16727

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

16743. **О новом обменном потенциале.** **Сепфалуши** (On a new exchange potential. Szépfalusy P.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, **7**, № 3, 357—364 (англ.; рез. русск.)

Дается уточненный вывод полуклассич. аналога A оператора обменного взаимодействия для основного состояния системы N одинаковых частиц со спинами, равными половине. В случае кулоновского взаимодействия частиц, A имеет следующий вид: $A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = e^2\rho(\mathbf{r}) / 2\pi hN \int [(p_\mu^2(\mathbf{r}) - p^2) / p \lg |(p_\mu(\mathbf{r}')+p)/(p_\mu(\mathbf{r}') - p)| + 2p_\mu(\mathbf{r}')]\, d\mathbf{r}'$; $\rho(\mathbf{r}')$ — пространственная плотность частиц; значение импульса p_μ определяется статистикой Ферми — Дирака: $p_\mu = {}^1/_2 (3/\pi)^{1/3} h\rho^{1/3}(\mathbf{r})$. В отличие от обычного в статистич. теории атома обменного оператора, убывающего при $r \rightarrow \infty$, как $\rho^{1/3}(\mathbf{r})$, новый оператор A при $r \rightarrow \infty$ имеет порядок величины $\rho(\mathbf{r})$. Приводится также выражение для полной обменной энергии основного состояния системы в статистич. теории, соответствующее новому оператору A, и исследуется вопрос о причинах несовпадения обменных потенциалов, предложенных ранее Дираком (Dirac P. A. M., Proc. Cambridge Phil. Soc., 1930, **26**, 376) и Фоком (Fock V., Zs f. Phys., 1933, **81**, 195). Т. Ребане

16744. **К вопросу о связи «случайного» вырождения со «скрытой» симметрией системы.** **Аллилуев С. П.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **33**, № 1 (7), 200—203 (рез. англ.)

Если собственные функции некоторого оператора H, принадлежащие собственному значению E_n, осуществляют приводимое представление D_n, то имеет место «случайное» вырождение, и система обладает более высокой «скрытой» группой симметрии. Примером является оператор $H = -\Sigma_{i=1}^f \partial^2 / \partial x_i^2 - 2(\Sigma_{i=1}^f x_i^2)^{-1/2}$. Собственными функциями его угловой части являются гиперсферич. функции $V_k^{(f)}$, тогда как собственное значение E_n не зависит от $k = 0, 1, \ldots n$. Показано, что «скрытой» группой симметрии оператора H является группа ортогональных преобразований d_{f+1} $(f+1)$-мерного пространства. Собственные функции гамильтонианадвумерного осциллятора преобразуются по неприводимому представлению группы трехмерных вращений и являются собственными функциями некоторого оператора типа момента кол-ва движения. Приводятся ф-лы для этого оператора, его компонент, собственных значений и собственных функций. Компоненты выражены через матрицы Паули и через координаты x и y. М. Ковнер

16745. **Приближенный метод для нахождения самосогласованных зарядов и порядков связей.** **Пикок** (An approximation method for selfconsistent charges and bond orders. Peacock T. E.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 8, 1042—1045 (англ.)

Излагается метод, позволяющий просто найти приближенный вид самосогласованной матрицы зарядов атомов и порядков связей P' для альтернантных углеводородов исходя из соответствующей матрицы P, вычисленной по методу Хюккеля. Для этого принимается $P'_{ij} = P_{ij} + \delta P_{ij}$, где поправка δP_{ij} в первом приближении вычисляется по ф-ле $\sigma P_{ij} = \Sigma_{r,\sigma}\pi_{ij,rs}\Delta_{rs}$, где $\pi_{ij,rs}$ — взаимополяризуемость связей ij и rs, Δ_{rs} — малое изменение резонансного интеграла связи rs в методе самосогласованных МО (по сравнению с теорией Хюккеля), равное приблизительно $-{}^1/_2 P_{rs}\gamma_{rs}$ (γ_{rs} — интеграл кулоновского взаимодействия электронов, локализованных у атомов r и s). По указанному методу вычислены приближенные самосогласованные матрицы зарядов атомов и порядков связей для молекул нафталина и пирена. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с точными значениями элементов самосогласованной матрицы зарядов атомов и порядков связей, найденными путем непосредственного решения ур-ний метода самосогласованных МО. Т. Ребане

16746. **О копланарности ароматических соединений.** **Прейсс** (Zur Komplanarität aromatischer Verbindungen. Preuss H.), Z. Naturforsch, 1957, **12a**, № 8, 603—608 (нем.)

В простейшем приближении ЛКАО метода МО исследуется зависимость π-электронов в сопряженных и ароматич. молекулах от углов поворота отдельных частей молекулы относительно друг друга. Рассматриваются примеры: сопряженная линейная цепочка (I), тройная связь (II), трифенилметиловый (III) и дифенилметиловый (IV) радикалы. Энергия делокализации π-электронов в I пропорциональна косинусу угла поворота двух следующих друг за другом фрагментов молекулы; в случае II эта энергия не зависит от угла поворота. В случаях III и IV энергия делокализации сложным образом зависит от угла поворота φ_0 вокруг связей, соединяющих отдельные бензольные кольца с центральным атомом углерода. Согласно расчетам автора, энергия делокализации π-электронов E в III и IV принимает следующие значения (в единицах β;

значение $E = 0$ соответствует углу поворота, $\varphi_0 = 90°$); 0°: —1,80; —1,30; 11,5°: —1,75; —1,25; 37°: —1,25; —0,88; 60°: 0,55; —0,38 (первые цифры относятся к **III**, а вторые — к **IV**). По мнению автора, слабая зависимость E от φ_0 при небольших значениях φ_0 свидетельствует о стабильности неплоских конфигураций радикалов **III** и **IV**, обусловленных стерич. препятствиями.

Т. Ребане

16747. О представлениях, расчете и неограниченном уменьшении погрешности в теоретической химии. Вводная часть. Система понятий химии и волновая функция стационарного электронного состояния. I. Степень точности молекулярных функций и степень точности значений молекулярных величин. II. Анализ метода молекулярных орбит для случая симметричных трехатомных молекул. III. Представление погрешности потенциалом и основанные на нем методы. IV. Метод «молекулярного экрана» и обсуждение выбора эффективных параметров. Лафорг (Sur les représentations, le calcul et la correction indéfinie de l'erreur en chimie théorique. Partie préliminaire. L'édifice chimique et l'onde stationnaire des électrons. I. Précision des Fonctions moleculaires et précision des grandeurs moléculaire. II. La methode des orbitales moleculaires analysée sur les triatomes symetriques. III. Représentation de l'erreur par un potentiel et méthodes qui en dérivent. IV. Methodes d'ecran moléculaire et discussion du choix des paramètres effectifs. Laforgue Alexandre), Cahiers. phys., 1955, № 57-58, 23—51; № 59, 16—39; № 63, 18—34; № 64, 11—31 (франц.)

Часть I см. РЖФиз, 1957, 3378.

16748. Электронные спектры поглощения гетероциклических систем. II. Приложения теории к некоторым двуядерным гетероциклическим молекулам, содержащим азот. Пикок (Electronic absorption spectra of heterocyclic systems II: applications to some two-ring nitrogen heterocyclics. Peacock T. E.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 9, 654—660 (англ.)

Метод расчета электронных спектров (ЭС) гетероциклич. молекул, основанный на учете взаимодействия небольшого числа конфигураций (часть I, РЖХим, 1958, 3487), применяется к расчету ЭС поглощения нафталина (**I**), хинолина (**II**) и изохинолина (**III**), а также стильбена (**IV**) и азобензола (**V**). С помощью установленного в части I критерия применимости различных типов базисных МО в расчетах, выполняемых с учетом взаимодействия небольшого числа конфигураций, устанавливается, что при рассмотрении ЭС **I**, **II** и **III** необходимо пользоваться самосогласованными МО, найденными для молекулы **I**, а при рассмотрении ЭС **II** и **V** достаточно брать МО, вычисленные для **IV** с помощью простого метода Хюккеля. Вычисленные с указанными МО частоты и интенсивности α- и p-полос поглощения **I**, **II** и **III** находятся в хорошем согласии с опытом. В частности, теория правильно воспроизводит влияние замещения на уменьшение частоты p-полосы и практич. отсутствие влияния заместителя на частоту α-полосы. В случае молекул **IV** и **V** теория правильно подсказывает длинноволновое смещение полосы поглощения 35 000 *см*$^{-1}$ при переходе от 1-й молекулы ко 2-й, а также некоторое расширение этой полосы. Правильно объясняется также уменьшение интенсивности и расширение полосы поглощения 50 000 *см*$^{-1}$ в **V**. Кроме того, для обеих молекул теория предсказывает электронную полосу поглощения 67 000 *см*$^{-1}$ (которая еще не наблюдалась), а также указывает на то, что наблюдаемая в **V** полоса поглощения 22 000 *см*$^{-1}$ не имеет природы $\pi - \pi$-перехода (соответствуя, следовательно, переходу типа $n - \pi$). В заключение показано, что простой полуэмпирич. метод расчета, основанный на учете эксперим. значений термов молекулы и использовании МО типа Хюккеля, позволяет сравнительно точно вычислить смещения электронных полос поглощения, происходящее при замещении. Применение этого метода к молекулам **I**, **II** и **III** приводит к удовлетворительным результатам.

Т. Ребане

16749. Изучение электронной структуры 5,5-двузамещенной барбитуровой кислоты. Сато(5,5-二置換バルビツール酸の電子状態について. 佐藤善重), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 924—926 (японск.)

Методом ЛКАО—МО без учета перекрывания и антисимметрии рассчитаны уровни энергии молекул 5,5-двузамещенной барбитуровой к-ты (I). При этом использовались параметры $\beta_{C=O} = \sqrt{2}\beta$, $\alpha_0 = \alpha + \beta$, $\beta_{C-N} = \beta$, $\alpha_N = \alpha + \beta$ (α — кулоновский, β — резонансный интегралы), и предполагалось, что заместители R_1 и R_2 мало влияют на расположение уровней. Эксперим. энергия длинноволнового перехода в спектрах I — 213 *мμ*, что близко к вычисленной величине — 2β (206 *мμ*). Рассчитана взаимная поляризуемость атомов π_{sr} (Coulson C. A., Longuest-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., 1947, **A191**, 39), $\pi_{C=O} - 0{,}21/\beta$, $\pi_{C=O} = -0{,}008/\beta$, $\pi_{C--N} = 0{,}061/\beta$. При этом атом C первой величины относится к связи C—CO—N, а второй величины к связи N—CO—N.

Е. Никитин

16750. Расчет порядков и длин связей в тианафтене. Пател (Molecular — orbital calculation of the bond orders and band lengths in thianaphthene. Patel J. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 8, B—370 (англ.)

В расчете учтены 10 электронов, занимающих МО, являющиеся линейными комбинациями восьми атомных $2p_z$-функций C и двух гибридных орбит (Φ_{f_1} и Φ_g)S. Значения вычисленных подвижных порядков и длин связей (первая цифра — порядок, вторая — длина; атом серы имеет номер 1, атомы углерода, общие обоим циклам, имеют номера 4 и 9, причем 9-й атом C — непосредственный сосед S): S—C_2 0,52, 1,69 ± 0,02; S—C_9 0,48, 1,70 ± 0,02; C_2—C_3 0,78, 1,37, C_3—C_4 0,51, 1,42; C_4—C_5 0,57, 1,41; C_5—C_6 0,71, 1,38; C_6—C_7 0,62, 1,40; C_7—C_8 0,71, 1,38; C_8—C_9 0,60, 1,40; C_9—C_4 0,55, 1,41.

Д. Б.

16751. Расчет изменений колебательных частот, вызванных возбуждением электронов в различных органических молекулах. Анно, Садо, Мацубара (Calculation on the changes of vibrational frequencies due to electronic excitation in several organic molecules. Anno Tosinobu, Sadô Akira, Matubara Ikuo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 6, 703—710 (англ.)

Излагается метод расчета, позволяющий вычислить изменения частот колебаний сопряженных органич. молекул, которые происходят при возбуждении их электронных оболочек. В основе метода лежит обычное приближение МОЛКАО, не учитывающее взаимодействия конфигураций, с помощью которого производится расчет порядков связей в основном и в возбужденном состоянии молекулы. Затем с учетом соответствующих эмперич. корреляционных кривых порядок связи — длина связи находятся соответствующие равновесные длины связей r_e. Силовые постоянные растяжения связей K_e вычисляются с помощью известной ф-лы Беджера: $K_e = 1{,}86 \cdot 10^5 (r_e - d)^{-3}$ *дн/см*. На основе анализа эксперим. данных авторы устанавливают, что величина d для углерод-углеродной связи зависит от состояния гибридизации атома C. При этом имеет место: $d(sp—sp) < d(sp^2—sp^2) < d(sp^3—sp^3)$. В случае связи C—Cl наблюдается аналогичная зави-

симость величины d от состояния гибридизации атома С. Авторы считают, что при электронном возбуждении молекулы состояния гибридизации атомов С не изменяются. Поэтому, при применении ф-лы Беджера к расчету силовых постоянных связей в основном и возбужденном электронном состояниях молекулы, используются одинаковые значения величины d. В качестве примеров рассматриваются изменения частот полносимметрич. колебаний остовов молекул бензола, p-дихлорбензола, мезитилена и 1,3,5-трихлорбензола. Вычислены следующие относительные изменения частот полносимметрич. колебаний, происходящие при переходе молекулы в первое возбужденное электронное состояние (в процентах к частоте соответствующего колебания в основном электронном состоянии; цифры в скобках — эксперим. значения). Для бензола переходы $A_{1g}-B_{1u}$ и $A_{1g}-E_{1u}$ равны 5,6 (2,7); для мезитилена колебание 1427 $см^{-1}$: 0,4; (—0,1); 571 $см^{-1}$: 6,0; (3,5); для 1,3,5-трихлорбензола колебание 1351 $см^{-1}$: 1,4; (2,1); 365 $см^{-1}$: 1,4; (1,6); для n-дихлорбензола колебание 1675 $см^{-1}$: 5,4; (8,1; 7,8); 1186 $см^{-1}$: 1,7 (4,6); 275 $см^{-1}$: 12,4; (26,3). Рассматриваются влияние выбора значений интегралов α_{Cl} и β_{CCl} на результаты, полученные в случае n-дихлорбензола, и влияние учета взаимодействия конфигурации на результат в случае молекулы бензола. Исследуется также вопрос о применимости схемы валентных сил к рассмотрению колебаний многоатомных молекул. Т. Ребане

16752. Рассмотрение внутримолекулярных взаимодействий. Молекулярные диаграммы и реакционная способность. Сенан (Consideraciones acerca de los efectos de interaccion intramolecular. Diagramas moleculares y reactividad. Senent S.), An. Real. soc., esp. fis. y quím., 1957, **B53**, № 7-8, 479—490 (исп.; рез. англ.)

Обсуждается соотношение между индуктивным, мезомерным, индуктомерным и электромерным эффектами и мол. диаграммами, полученными методом МО. На ряде примеров обсуждается реакционная способность рассматриваемых молекул в р-ции азосочетания.

Из резюме автора

16753. Корреляции между двумя теориями органических реакций, основанных на применении метода молекулярных орбит. I. Ионные замещения. II. Радикальные замещения. Баба (Correlation between two molecular orbital theories on organic reactions. I. Ionic substitutions. II. Radical substitution. Baba Hiroaki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 2, 147—154, 154—158 (англ.)

I. С точки зрения простого метода МО—ЛКАО доказывается, что при условии (1) (см. ниже) статич. и динамич. (локализационная) теории дают эквивалентные предсказания об относительной реакционной способности различных положений в молекулах четных альтернантных углеводородов по отношению к ионным замещениям. Условие это имеет вид: $a_l^{(r)} \geqslant a_l^{(s)}$ (1) ($l = 1, 3, \ldots n-3$). Величины $a_l^{(r)}$ определены через коэффициенты полинома $D^0_{r,r}(\varepsilon) = -\varepsilon^{n-1} + a^{(r)}_{n-3}\beta^2\varepsilon^{n-3} - a^{(r)}_{n-5}\cdot\beta^4\varepsilon^{n-5} + \ldots$, являющегося минором, полученным из векового определителя рассматриваемой молекулы $D^0(\varepsilon)$ вычеркиванием r-й строки и r-го столбца. Доказывается, что при выполнении условия (1) самополяризуемости атомов r и s удовлетворяют неравенству: $|\pi^0_{r,r}| \geqslant |\pi^0_{s,s}|$ (2), а соответствующие энергии локализации — неравенству: $L_N^{(r)} = L_E^{(r)} < L_N^{(s)} = L_E^{(s)}$ (3) ($L_N^{(r)}$ и $L_E^{(r)}$ — энергии локализации в положении r соответственно для нуклеофильного и электрофильного заместителей; равенство $L_N^{(r)} = L_E^{(s)}$ для случая четных альтернантных углеводородов доказано ранее). Из неравенств (2) и (3) следует, что при выполнении условия (1) предсказания статич. и динамич. теорий об относительных реакционных способностях положений r и s в молекулах четных альтернантных углеводородов (при ионных замещениях) совпадают. Непосредственное рассмотрение вековых определителей для 13 четных альтернантных углеводородов: бутадиена, гексатриена, октатетраена, декапентаена, бензола, нафталина, антрацена, фенантрена, бифенила, стирола, o- и n-хинодиметана и бифенилена, показывает, что условие (1) действительно выполняется почти для всех пар атомов в этих молекулах. Исключения составляют только положения 1 и 9 в фенантрене и положения 1 и 2 в бифенилене. Тем самым в подавляющем большинстве случаев предсказания двух теорий реакционной способности четных альтернантных углеводородов должны согласоваться. Подчеркивается, что условие (1) является достаточным, но не необходимым для выполнения неравенств (2) и (3). Так. напр., в отмеченном выше случае положений 1 и 2 в молекуле бифенилена результаты статич. и динамич. теорий согласуются, несмотря на невыполнение условий (1). В работе введена новая колич. характеристика реакционной способности r-го положения по отношению к ионным замещениям — «энергия частичной локализации» P_r следующим образом зависящая от π-заряда r-го атома: $P_r(q_r) = -\int_{q_r^0}^{q_r} \alpha_r(q_r)\,dq_r$ (q^0 — π-заряд r-го атома в исходной молекуле; q_r — π-заряд этого атома в промежуточном продукте р-ции). При $q_r = 0$ и $q_r = 2$ величина P_r переходит соответственно в энергию локализации r-го положения по отношению к нуклеофильному или электрофильному реагентам.

II. С помощью методики, развитой выше, исследуется связь статич. и динамич. теорий реакционной способности четных альтернантных углеводородов в случае радикального замещения. Доказывается, что при выполнении условий (1), приведенных выше, характеристики реакционной способности в двух рассматриваемых теориях — индексы свободных валентностей F и значения энергии локализации L_R — подчинены неравенствам (4) и (5) (см. ниже), обеспечивающим совпадение предсказаний статич. и динамич. теории для р-ций радикального замещения. Эти неравенства имеют следующий вид: $F_r > F_s$ (4) и $L_R^{(s)} > L_R^{(r)}$ (5). Показывается также что при выполнении тех же условий (1) приближенные значения энергии локализаций L'_R и L''_R, введенные Дьюаром (Dewar M. J. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3355, 3357), подчинены неравенствам, аналогичным неравенству (5). Доказаны также неравенства для индексов связей N_r и полных приращений энергии π-электронов. Вместе с результатами части I полученные результаты объясняют согласие выводов статич. и динамич. теорий реакционной способности четных альтернантных углеводородов как в случае ионного, так и радикального замещения. Т. Ребане

16754. Радиусы ионов переходных элементов в кристаллических полях. Хаш, Прайс (Radii of transition ions in crystal fields. Hush N. S., Pryce M. H. L.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 143—144 (англ.)

Аномальное изменение радиусов 2- и 3-валентных ионов группы железа в зависимости от атомного номера интерпретировано в терминах кристаллич. поля (КП) как эффект окружения иона. Показано, что изменение радиусов можно объяснить, если принять во внимание расщепление КП энергетич. уровней ионов, основные состояния которых представляют собой незаполненные оболочки и потому не обладают сферич. симметрией. На основе модели, где ион находится в

центре октаэдра из ионов или молекул H_2O, вычислены электрич. потенциал поля и энергия стабилизации E^0_S основного состояния иона в куб. поле по сравнению с основным состоянием свободного иона. Найдено соотношение — $x = E^0_S / kR$, где k — силовая константа, рассчитываемая из спектров колебательных частот комплексов, R — межъядерные расстояния (для 2-валентных комплексов принято $R = 2A$); x — уменьшение эффективного радиуса иона в данном поле. Исправленные значения радиусов ($r_{ион} + x$) обнаруживают плавное изменение в зависимости от атомного номера. Приведены таблицы ионных радиусов и параметров КП в аквокомплексах для M^{2+} и M_1^{3+}, где M — Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и M_1 — Ti, V, Cr, Mn, Fe. Обсуждена более общая трактовка с учетом влияния ковалентной связи и пространственной асимметрии. Е. Шусторович

16755. Применение теории кристаллических полей к объяснению термодинамических и кинетических особенностей комплексных соединений. Яцимирский К. Б., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 11, 2451—2456

Рассмотрены основные термодинамич. и кинетич. характеристики комплексных соединений, образованных элементами середины IV периода периодической системы, с точки зрения теории кристаллич. полей. Приведено распределение электронов по уровням d_ε (низший, триплет) и d_γ (высший, дублет) расщепленного в октаэдрич. поле d-уровня центрального атома для M^{2+} и M^{3+} (M — Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), а также Zn^{2+} и Ga^{3+}, на основе которого обсуждена стабильность комплексов $M(H_2O)_{6-x}A_x$. Показано, что изменение устойчивости комплексов определяется изменением экранирования ядра электронами. При $x \leqslant 5$, т. е. при наличии дополнительного к октаэдрич. осевого поля, d_γ-уровень расщепляется на $d_{\gamma'}$ и $d_{\gamma''}$. При $x \leqslant 4$ экранирование определяется числом $d_{\gamma''}$-электронов, так как они находятся в плоскости, где расположены адденды. Поэтому в случае комплексных соединений M^{2+} с координационными числами не более 4 изменение устойчивости происходит в следующем порядке: $Ti^{2+} < V^{2+} < Cr^{2+} > Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ (у Mn^{2+} появляется один $d_{\gamma''}$-электрон, а у Zn^{2+} — второй $d_{\gamma''}$-электрон). Аналогично для M^{3+} получен ряд $Ti^{3+} < V^{3+} < Cr^{3+} < Mn^{3+} > Fe^{3+} < Co^{3+} < Ni^{3+} < Cu^{3+} > Ga^{3+}$. Присоединение 5-го и 6-го аддендов происходит в направлении оси, парпендикулярной к рассмотренной плоскости, и поэтому стабильность таких комплексов определяется наличием $d_{\gamma'}$-электронов, что приводит к ряду $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ (при наличии одного $d_{\gamma'}$-электрона порядковый номер увеличивается от Mn^{2+} до Ni^{2+}, а у Cu^{2+} появляется второй $d_{\gamma'}$-электрон). Аналогично рассмотрены комплексы, где адденды расположены в вершинах тетраэдра. В этом случае низшими являются d_γ-уровни, а высшими d_ε-уровни, поэтому наиболее устойчивыми оказываются комплексы Co^{2+}. Для вычисления энергии активации в ряду р-ций однотипного замещения в шести координированных комплексах предложено полуэмпирич. ур-ние $E = \alpha n_\varepsilon - \beta n_\gamma$, где E — энергия активации, n_ε и n_γ — число d_ε- и d_γ-электронов соответств., α и β — коэф. пропорциональности. Это приводит к следующему порядку изменения E: $Ti^{2+} < V^{2+} > Cr^{2+} > Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$, $Ti^{3+} < V^{3+} < Cr^{3+} > Mn^{3+} > Fe^{3+} < Co^{3+} < Ni^{3+} < Cu^{3+} > Ga^{3+}$. Е. Шусторович

16756. Спин-моменты ионов переходных элементов в их октаэдрических комплексных соединениях. Хартман (Die Spinmomente der Ionen der Übergangsmetalle in ihren oktaedrischen Komplexverbindungen. Hartmann Hermann), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 10, 884—885 (нем.)

Спин-моменты центральных ионов (ЦИ) в октаэдрич. комплексах (ОК), предсказываемые теорией кристаллич. поля, сопоставлены с опытными значениями, найденными из магнитных измерений. На основании полученных ранее результатов (РЖХим, 1956, 42290) основными термами ЦИ в ОК в слабом поле должны быть для конфигураций от d^1 до d^9 соответственно термы $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}$, $^4A_{2g}$, ^5E_g, $^6A_{1g}$, $^5T_{2g}$, $^4T_{1g}$, $^3A_{2g}$, $^2E_{2g}$, а в сильном поле — термы $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}$, $^4A_{2g}$, $^3T_{1g}$, $^2T_{2g}$, $^1A_{1g}$, ^2E_g, $^3A_{2g}$ и ^2E_g. Предсказанные мультиплетности согласуются с опытными данными для Ti^{3+} (d^1 — 2); V^{3+} (d^2 — 3); Cr^{3+} (d^3 — 4); Mn^{3+} и Cr^{2+} (d^4 — 5 или 3); Fe^{3+} и Mn^{2+} (d^5 — 6 и 2); Co^{3+} и Fe^{2+} (d^6 — 5 и 1); Co^{2+} (d^7 — 4 или 2); Ni^{2+} (d^8 — 3); Cu^{2+} (d^9 — 2). М. Дяткина

16757. Валентные состояния элементов V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu. Скиннер, Самнер (The valence states of the elements V. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu. Skinner H. A., Sumner F. H.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 245—263 (англ.)

Рассчитаны энергии валентных состояний (ВС) атомов переходных металлов (ПМ) от V до Cu на основе определения ВС Ван-Флеком и теории атомных спектров Слэйтера — Кондона. Вычисление слэйторовских параметров F и G производилось по методу наименьших квадратов с использованием вычислительной машины. Опытные данные были взяты из таблиц атомных спектров Мура (Moore C. E., Atomic Energy Levels Vols. I and II, Nat. Bur. Stands. Washington. circ. 467, 1948—52). При написании ф-л ВС использованы обозначения Ракаха (Racah G., Phys. Rev., 1942, 61, 438). Приведены значения параметров A, B и C конфигураций $d^{n-2}s^2$, $d^{n-1}s$ и d^n для VI, CrI, CrII, MnI, MnII, MnIII, FeI, FeII, FeIII, CoI, CoII, CoIII, NiI, NiII, NiIII, CuII, CuIII, ZnIII, а также для d^8pNiII и d^9pNiI, CuII, ZnII. Приведены ф-лы ВС конфигураций d^n, d^ns, d^np и d^nsp для молекул различной симметрии, а также вид и прочность используемых орбит. Также приведены ф-лы ряда ВС вида $V_n(m)$, где только m из n валентных электронов принимают участие в образовании связей. Величины энергий ВС табулированы. Показано, что ионизационный потенциал и электроотрицательность данного атома зависит от его электронной конфигурации и возрастает в ряду $d^n < d^{n-1}s < d^{n-2}s^2$. Обсуждена относительная устойчивость соединений ПМ с галоидами и CO координационными числами от 2 до 7 в зависимости от требуемой ковалентности центрального атома. Показано, что меньшая устойчивость соединений атомов с более высокой валентностью связана с уменьшением средней энергии диссоциации связи M—X (85, 80 и 75 *ккал/моль* в газообразных молекулах $CrCl_2$, $CrCl_3$ и $CrCl_4$ соответственно). Устойчивость некоторых высших комплексов определяется не только величиной энергии возбуждения в соответствующих ВС, но и донорными свойствами аддендов, т. е. их способностью к образованию кратных связей с центральным атомом, что компенсирует высокую энергию возбуждения. Это объясняет неустойчивость алкильных производных ПМ и CrF_6, в отличие от устойчивого $Cr(CO)_6$. Ковалентная природа *бис*-циклопентадиенильных производных ПМ обсуждена в связи с d_{xz}-ионизационными потенциалами их ВС. Е. Ш.

16758. О влиянии донорных π-связей на устойчивость комплексных соединений. Яцимирский К. Б., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2346—2348

Устойчивость комплексных соединений увеличивается, если возможно образование донорных π-свя-

ной между центральным атомом и аддендами. Прочность π-связи увеличивается с ростом электросродства центрального атома и уменьшается с увеличением потенциала ионизации и положительного заряда центрального атома. Рассмотрены примеры влияния образования донорных π-связей на устойчивость комплексных соединений. Резюме автора

16759. **Приближенное описание распределения π-электронов в пиридине, фуране и пирролле, связанное с молекулярными моделями, дипольными моментами и химическими свойствами этих соединений. Бак** (An approximate description of the π-electron distribution in pyridine, furan, and pyrrole as correlated with the molecular model, the dipole moment and the chemical properties of these compounds. Bak Børge), Acta chem. scand., 1955, 9, № 8, 1355—1361 (англ.)

Используя дипольные моменты (*D*) и хим. характеристики пиридина (I), пиролла (II) и фурана (III), авторы делают однозначный выбор между моделями этих молекул, которые допускаются имеющимися данными по их микроволновым спектрам и их дейтерированных производных. С этой целью определяют, исходя из зависимости между длиной и зарядом связи (ЗС), ЗС для разных моделей **I, II и III.** Считая, с другой стороны, что ЗС равен удвоенной сумме весов валентных структур (ВС), в которых эта связь является двойной, определяют веса различных ВС, что позволяет затем определить заряды атомов (ЗА). Используя полученное распределение π-электронов, строят «экспериментальную» мол. диаграмму (ЭМД), причем каждому атому в ней приписывается заряд, слагающийся из ЗА и полусуммы смежных ЗС. При этом оказывается, что модели, дающие ЭМД и ДМ, согласующиеся с хим. свойствами и ДМ **II и III,** выбираются однозначно, а именно: для **II** C—N (1,387), C=C (1,367), C—C (1,428) и для **III** CO (1,363), C=C (1,362), C—C (1,442) (в скобках длина связи в A). В случае I ДМ пришлось использовать для получения дополнительного ур-ния, определяющего веса ВС, так как знания ЗС оказалось недостаточно для определения весов всех ВС, но модель, приводящая к разумной ЭМД, также определяется однозначно, а именно: C—N (1,342), C_2—C_3 (1,341), C_3—C_4 (1,398). Н. Гамбарян

16760. **Длина связи и энергия связи в углеводородах. Фейльхенфельд** (Bond length and bond energy in hydrocarbons. Feilchenfeld Hans), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1133—1135 (англ.)

Зависимость между энергией *E* и длиной *L* связей C—H и C—C (независимо от их характера) выражена ур-ниями $E = 128{,}21 \cdot L^{-3}$ и $E = 312 \cdot 33\ L^{-3}$ соответственно. Эксперим. и рассчитанные значения *L* для метана, этана, этилена, ацетилена, бензола, алмаза и графита согласуются между собой в пределах ошибок эксперимента. Уменьшение L_{CC}, которое обычно связывается с эффектом «сверхсопряжения», по величине соответствует возрастанию E_{CH}, сопровождающему укорочение связи C—H, смежной с двойной связью. В. Колесов

16761. **Новые электронные структуры конденсированных ароматических соединений. Сингх** (New electronic structures of condensedring aromatic compounds. Singh Lakhbir), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 5, 111—112 (англ.)

Взгляды автора на двойную и ароматич. связи (РЖХим, 1957, 29547, 36801) применены к конденсированным ароматич. системам. Предложена структура нафталина, где круговое взаимодействие (КВ) π-электронов центральных атомов C_9 и C_{10} не может одновременно иметь место с обоими кольцами, а только с одним из них, что, по мнению автора, объясняет уменьшение ароматичности молекулы. Допускается возможность возмущения σ-электронов атомов C в α-положениях, приводящего к ослаблению связи C—H и делающего α-положения более реакционноспособными. Для антрацена предложена структура, где КВ π-электронов как центрального кольца, так и двух внешних колец может иметь место одновременно, причем π-электроны атомов C_9 и C_{10} не могут взаимодействовать между собой. Последнее, по мнению автора, объясняет неустойчивость центрального кольца и присоединение в положения 9—10. В случае фенантрена имеет место КВ двух внешних колец, приводящее к обычной двойной связи по C_9—C_{10}. На основе предложенных моделей обсуждены эксперим. данные по электрич. проводимости. Е. Шусторович

16762. **Энергия взаимодействия во фторхлорметанах. Питерсен, Пицер** (Energy interactions in the fluorochloromethanes. Petersen Donald E., Pitzer Kenneth S.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1252—1253 (англ.)

Энергия взаимодействия (ΔE) галоидных атомов во фторхлорметанах и хлорбромметанах рассчитана по ф-ле $\Delta E_{AB} = -(3eh/2m^{1/2}R^6) \cdot \alpha_A \cdot \alpha_B / [(\alpha_A/N_A)^{1/2} + (\alpha_B N_B)^{1/2}]$, где α — поляризуемость, а *N* — число поляризуемых электронов атомов A и B. ΔE Cl — Cl, Cl — Br и Br — Br приблизительно равны. Энергии связей C — F у C — Cl во фторхлорметанах непостоянны, поскольку ΔE F — Cl меньше, чем среднее между ΔE F — F и ΔE Cl — Cl (—1,6, —1,0 и —3,5 *ккал/моль* соответственно). Отсюда следует также, что промежуточные соединения должны быть менее стабильны по сравнению с CF_4 и CCl_4. Из изучения равновесия при 127° оценены $K_1 = [CF_2Cl_2]^3 / [CF_3Cl]^2 [CCl_4]$ и $K_2 = [CFCl_3]^3 / [CF_3Cl] [CCl_4]^2$; $\lg K_1 = -3{,}0$ и $\lg K_2 = -4{,}5$. На основе приведенных выше ΔE и *K* и в предположении постоянства энергии связи C — Cl вычислены $E_{C-F}(CF_3Cl) - E_{C-F}(CF_2Cl_2) = 0{,}6$ и $E_{C-F}(CF_3Cl) - E_{C-F}(CFCl_3) = 2{,}2$ *ккал/моль*. В. Колесов

16763. **Факторы, влияющие на участие в резонансе расширенных валентных оболочек. Сравнение электрического влияния трифенилсилильной и трифенилгерманильной групп на ароматическое кольцо. Бенкесер, Де-Бор, Робинсон, Сов** (Factors influencing the resonance contribution of an expanded valence shell. A comparison of the electrical effects of the triphenylsilyl and triphenylgermanyl groups on an aromatic ring. Benkeser Robert A., De Boer Charles E., Robinson Robert E., Sauve Dale M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 682—686 (англ.)

Путем исследования скоростей р-ций $R-C_6H_4N(CH_3)_2 + CH_3J \xrightarrow[35^\circ]{\text{ацетон}} R-C_6H_4N(CH_3)_3J$, $R-C_6H_4ONa + C_2H_5J \xrightarrow[35^\circ]{\text{этанол}} R-C_6H_4OC_2H_5 + NaJ$, $R-C_6H_4COOH + (C_6H_5)_2CN \xrightarrow[30^\circ]{\text{этанол}} R-C_6H_4COOCH(C_6H_5)_2 + N_2$, $R-C_6H_4COCl + 2C_6H_5NH_2 \xrightarrow[25^\circ]{\text{бензол}} R-C_6H_4CONHC_6H_5 + C_6H_5NH_3^+Cl$, где R — $Si(C_6H_5)_3$ и $Ge(C_6H_5)_3$, определены значения σ-постоянной Гаммета для мета- и пара-положений. Из полученных данных следует, что группы $Si(C_6H_5)_3$ и $Ge(C_6H_5)_3$ обладают электроноакцепторными свойствами в противоположность группам $Si(CH_3)_3$ и $Ge(CH_3)_3$. Отсюда авторы заключают, что электрич. влияние атомов кремния и германия, присоединенных к ароматич. кольцу, определяется природой их заместителей. Разница $\sigma_p - \sigma_m$ группы $Si(C_6H_5)_3$ по величине такого же порядка, что и для $Si(CH_3)_3$, т. е. влияние радикалов при атоме Si на способность его к участию в сопряже-

нии с фенильным кольцом мало. Из полученных данных следует, что степень двоесвязности связей Si — C и Ge — C одинакова. В. Алексанян

16764. Пики перестройки в масс-спектре неопентана, меченного одним атомом C^{13}. Лангер, Джонсон (Rearrangement peaks in the mass spectrum of neopentane terminally labeled with one C^{13}. Langer Allois, Johnson C. Peter), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 891—893 (англ.)

Масс-спектры нормального неопентана (I) и неопентана, меченного атомом C^{13} в одной из метильных групп (II), регистрировались на 90-градусном масс-спектрометре. Ионизация производилась электронами с энергией 50 *эв*. Сравнение масс-спектров I и II показало, что в группах ионов C_4 и C_3 не заметно признаков перегруппировки атомов С. Однако в группе C_2 II кол-во ионов с атомом C^{13} (*f*) составляет ~ 37% от полного кол-ва ионов группы C_2. Если образование осколочных ионов группы C_2 происходило бы только путем разрыва связей и перегруппировки атомов Н, то *f* было бы равно 25%. Величина 37% близка к той (40%), которая получается при предположении, что образование ионов группы C_2 происходит также путем непосредственного связывания любых двух метильных групп в молекуле, причем вероятность этого процесса равна вероятности образования ионов группы C_2 при непосредственном разрыве связей. Е. Ф.

16765. Ионизационные потенциалы некоторых органических молекул. IV. Тропоновые соединения. Хигаси, Нодзоэ, Омура (Ionization potentials of some organic molecules. IV. Troponoid compounds. Higasi Keniti, Nozoe Tetsuo, Omura Itiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 4, 408—410 (англ.)

На масс-спектрометре измерены первые потенциалы ионизации (*I*) следующих в-в: трополона (I), тропона (II), 2-аминотропона (III) и циклогексанона (IV). Измерения, проделанные методом крит. наклона (РЖХим, 1957, 19751) и методом линейной экстраполяции, дали соответственно следующие результаты (в *эв*): I 9,86 ± 0,02, 9,83 ± 0,02; II 9,68 ± 0,02, 9,69 ± 0,02; III 9,43 ± 0,02, 9,50 ± 0,02; IV 9,91 ± 0,05, 9,83 ± 0,05. Увеличение *I* для IV по сравнению с II объяснено тем, что положительный заряд семичленного кольца больше смещается к атому кислорода, чем шестичленного, делая атом О в II менее электроотрицательным. Большой *I* у I объясняется наличием водородной связи между двумя атомами О, так что свободный электрон атома О связан в поле протона. В случае III низкий *I* обусловлен, по-видимому, тем, что вероятность нахождения наиболее слабо связанного электрона больше всего не у атома О, а вблизи атома N группы NH_2. Часть III см. РЖХим, 1957, 18131. Е. Франкевич

16766. Аномальное рассеяние электронов на парах йода. Карл (Anomalous electron scattering from iodine vapor. Karle I. L.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 9, 1739 (англ.)

Исследована дифракция электронов на 2-атомных молекулах с применением секторной микрофотометрич. техники. Опытные кривые интенсивности для O_2 и Br_2 с электронами 40 *кв* хорошо согласуются с теоретич. Найдены межатомные расстояния (первая цифра, в А) и средние амплитуды колебаний $\langle l^2\rangle^{1/2}$ (вторая цифра, в А): O_2 1,208; 0,038; Br_2 2,290; 0,045 Для паров йода при электронах 30 *кв* также получена нормальная кривая интенсивности и найдено: *r* 2,662, $\langle l^2\rangle^{1/2}$ 0,055. При энергии электронов 40 *кв* кривая смещена в сторону больших *s* в среднем на 0,11A^{-1} и $\langle l^2\rangle^{1/2}$ = 0,063A. Автор объясняет это явление большой поляризуемостью молекулы J_2, вследствие которой при колебаниях изменяется распределение электронной плотности. М. Д.

16767. Строение молекул CF_3Cl и CH_3Cl. Бартелл, Брокуэй (Structures of CF_3Cl and CH_3Cl. Bartell L. S., Brockway L. O.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 10, 1860—1862 (англ.)

Секторным методом проведено электронографич. исследование строения молекул CH_3Cl (I) и CF_3Cl (II) в газообразном состоянии. Положение пиков на кривых радиального распределения и сопоставление теоретич. и визуальных кривых интенсивности приводит к следующим наиболее вероятным параметрам: I C—H 1,11 ± 0,01, C—Cl 1,783 ± 0,003 A, < HCH 110 ± 2°; II C—F 1,328 ± 0,002, C—Cl 1,751 ± 0,004 A, < FCF 108,6 ± 0,4°. М. Полтева

16768. Самопоглощение в рентгеновской спектроскопии валентных электронов. Хансон, Эррера (Self-absorption in the X-ray spectroscopy of valence electrons. Hanson H. P., Herrera J.), Phys. Rev., 1957, 105, № 5, 1483—1485 (англ.)

Исследовано влияние поглощения рентгеновских лучей в излучающем в-ве на форму некоторых линий характеристич. спектра, расположенных у самого края поглощения. Применялся двукристальный спектрометр с кристаллами кальцита, дававший ширину кривой искажения ~ 0,9 *эв* при длине волны $WL\alpha_1 \cdot WL_{\beta_5}$ исследовались на запаянной трубке Филлипс, работавшей при 20 *кв* и угле съема лучей 4,7°. CrK_{β_5}, FeK_{β_5}, NiK_{β_5}, CuK_{β_5} и ZnK_{β_5} исследовались на разборной рентгеновской трубке особой конструкции с углом съема лучей 60°. В области спектра вблизи линии WL_{β_5} ясно видно влияние поглощения в самом излучающем в-ве: коротковолновая сторона слабее длинноволновой в 1,5 раза, резкий минимум с коротковолновой стороны Wh_{β_5} совпадает с максимумом поглощения. Кроме того, WL_{β_5} резко асимметрична. Проведено исправление контура линии WL_{β_5} на эффект самопоглощения. Исправленный контур хорошо совпадает с контуром WL_{β_5} линии, полученной при снятии лучей под углом 60°. Аналогичные измерения проведены с железным анодом при угле съема лучей в 4,7°. И в этом случае влияние самопоглощения ясно выражено. Сделаны следующие выводы, относящиеся к K_β-линиям переходных элементов группы железа при исследовании их под углом съема лучей 60°. Сателлит $K_{\beta'''}$ выражен более четко, чем при обычных условиях получения спектра. Сложная форма линий K_{β_5} элементов Ni, Cu и Zn делает нецелесообразной характеристику этих линий коэф. асимметрии. Ставятся под сомнение эксперим. результаты предыдущих исследований спектров легких металлов. Указывается, что самопоглощение может объяснить некоторые эффекты, как, напр., длинноволновые хвосты эмиссионных полос. В. Саченко

16769. О выводе формулы Бэджера. Финкельштейн А. И., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 1, 82—84

Ф-ла Бэджера $k_e(r_e - d_{ij})^3 = C_{ij}$, где k_e и r_e — равновесные значения упругой постоянной и межатомного расстояния, а d_{ij} и C_{ij} — постоянные, определяемые строением электронных оболочек атомов *i* и *j*, интерпретируется с помощью модели 2-атомной молекулы, по которой k_e определяется как силами отталкивания, так и силами притяжения. Полученное выражение $C_{ij} = 3Z_1Z_2e^2$, где Z_1 и Z_2 — эффективные заряды, а *e* — заряд электрона, с точностью до числового множителя совпадает с результатом $C_{ij} = 2Z_1Z_2e^2$, полученным Варшни и Митра (РЖХим, 1956, 38703) при пренебрежении силами притяжения. Дано выражение для функции потенциальной энергии, описывающее колебания,

происходящие в нижней части потенциальной кривой.
В. Юнгман

16770. **К учету влияния остова на переходы оптических электронов. Берсукер И. Б.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 2, 93—103

В гамильтониан оптич. электронов молекулы вводится дополнительный возмущающий член, соответствующий энергии взаимодействия безынерционной поляризации остова (внутренние электроны + ядра молекулы) с оптич. электронами. Получено новое выражение для вероятности перехода из состояния A в состояние B $P_{AB} = 4\pi^2/h^3 |W_{AB}(\omega_{AB}) + W'_{AB}(\omega_{AB})|^2$, где W и W' — основное и дополнительное возмущение, ω_{AB} — частота перехода. На основании этого выражения внесены поправки в ф-лу силы осциллятора и в теорему о сумме сил осцилляторов. Результаты расчетов для Li Na, K, Ca^+ и Al^{2+} приводят к значениям суммы сил осцилляторов, значительно превышающим единицу, что согласуется с опытными данными для Na. Вносятся также поправки в правила отбора для электронных переходов ряда групп симметрии. В частности, запрещенные переходы $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ и $^3\Delta_u \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$, наблюдаемые в спектре O_2, оказываются разрешенными.
В. Юнгман

16771. **Определение температуры по вращательной структуре полос N_2, CO и CN в тлеющем разряде. Елизарьева В. Н.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 1, 61—67

По распределению интенсивностей полос N_2, CO и CN в положительном столбе тлеющего разряда определена вращательная т-ра этих молекул в смесях газов различного состава. В случае N_2 и CO результаты измерений совпадают (при одинаковом давлении и т-ре) и соответствуют распределению Больцмана. Для CN это распределение не соблюдается, что объясняется наличием хим. процессов в разряде. Изучена зависимость т-ры газа от давления и силы разрядного тока.
В. Юнгман

16772. **Исследования спектров поглощения. IX. Спектры комплексов Co(2+). X. *d*-электроны в кристаллических полях различных симметрий. Бальхаузен, Йёргенсен** (Studies of absorption spectra. IX. The spectra of cobalt (II) complexes. X. *d*-Electrons in crystal fields of different symmetries. Ballhausen C. J., Jørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. Scand., 1955, 9, № 3, 397—404; Kgl. danske videnskab. Selskab. Mat.-fys. medd., 1955, 29, № 14, 32 pp. (англ.)

IX. Исследованы спектры поглощения ионов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Co(en)_3]^{2+}$ в р-рах в условиях, препятствующих окислению. Полученные данные, а также имеющиеся литературные данные по другим комплексным соединениям Co(2+), обсуждены на основе теории кристаллич. поля. В соответствии с правилом Яна — Телера комплексы Co(2+) могут иметь только тетрагон. или ромбич. конфигурацию, однако расщепление, вызванное наложением поля низкой симметрии, невелико (несколько сотен *см*$^{-1}$); поэтому, в хорошем приближении, уровни Co(2+) можно рассматривать, учитывая только поле кубич. симметрии. Все рассмотренные комплексы Co(2+) являются магнитно-нормальными. Вычисленные энергии переходов в исследованных комплексах хорошо согласуются с эксперим. данными по спектрам поглощения. Рассмотрение данных по иону $CoCl_4^{2-}$ показывает, что кристаллич. поле в этом комплексе настолько слабое ($E_2 - E_1 \approx 3500$ *см*$^{-1}$), что значения энергий уровней Co(2+) близка к значениям для свободного иона. Интенсивные полосы в спектрах исследованных комплексов интерпретируются как переходы с $\Delta S = 0 (S_{3/2} - S_{3/2})$, слабые — как интеркомбинационные ($S_{3/2} \rightarrow S_{1/2}$).

X. При помощи методов теории групп возможные состояния d^n -конфигураций в полях с куб., тетрагон. и ромбич. симметрией представлены в виде операций с простыми пятимерными векторами. Вычислены энергии состояний d^1- и d^2-конфигураций. Результаты расчетов приведены в виде функции от атомных интегралов и постоянных μ_1, μ_2 и μ_4, являющихся суммами векторов дипольных моментов аддендов по осям x, y и z. Подробно рассмотрена проблема взаимодействия двух состояний в кристаллич. полях различной симметрии и силы. Пользуясь значениями энергий уровней свободных атомов и эксперим. данными по спектрам поглощения комплексных ионов металлов первой переходной группы, авторы предприняли попытку определения типов перехода, наблюдаемых полос и силы кристаллич. полей в различных комплексах. Определено условие образования диамагнитных комплексов 2-валентного никеля. Найдено, что порядок подуровней при расщеплении состояний конфигураций d^3 и d^4 по сравнению с d^1 и d^2 обратный. Теория позволяет понять, почему расщепление куб. уровней в тетрагон. поле у *транс*-MA_4B_2 комплексов вдвое больше, чем у *цис*-MA_4B_2 комплексов: величина $\mu_1 - \mu_2$, которой обусловлено расщепление, у *цис*-конфигурации вдвое меньше. Авторы отмечают, что при интерпретации спектральных данных на основе предложенной теории следует учесть эффект Яна — Теллера, проявляющийся в энергетически выгодном расщеплении основного состояния в куб. комплексах в случаях, когда оно вырождено. Это приводит к тому, что реальная симметрия комплекса обнаруживает отклонение от кубической. В этом случае понижение симметрии при замещении аддендов в MA_6 приводит к смещению полос поглощения в сторону коротких волн. Теор. изучено также поведение *d*-электронов в поле с тригон. симметрией. Часть VIII см. РЖХим, 1958, 6890
В. Алексанян

16773. **К вопросу о термохромии. Сообщение VI. Термохромия адсорбированных молекул; идентичность термохромии и пьезохромии. Кортюм, Тейлаккер, Шрейер** (Zur Frage der Thermochromie. VI. Mitt. Die Thermochromie adsorbierter Molekeln; Identität von Thermochromie und Piezochromie. Kortüm G., Theilacker W., Schreyer G.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 11, № 3-4, 182—195 (нем.)

Описанным ранее (РЖХим, 1957, 4704) методом измерения спектров отражения в интервале 297—603°К изучена термохромия (ТХ) ряда ароматич. производных этилена, адсорбированных на сухом порошке MgO (появление, исчезновение окраска при нагревании или охлаждении). Метод позволяет исследовать также ТХ труднорастворимых в-в и не осложнен влиянием р-рителя. Показано, что в адсорбированном состоянии диметилдиакриден, *бис*-тиоксантилен и дифлавилен (I) проявляют ТХ, не обнаруженную ранее в их р-рах. Но если в сам по себе термохромный дегидродиантрон ввести в 1,8-положения заместители, то его ТХ исчезает. Эти результаты подтверждают вывод о равновесии между двумя формами молекул: 1) более бедной энергией, неокрашенной, устойчивой при низких т-рах и 2) образующейся из 1-й при повышении т-ры, окрашенной, с большим запасом энергии. Предложена согласующаяся с экспериментом пространственная конфигурация обеих форм. Тем же методом изучена пьезохромия (ПХ) I (появление или исчезновение окраски при наложении или снятии давления на кристалл). Сравнением ТХ и ПХ I показано, что термохромное и пьезохромное состояния в-ва идентичны. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 6970.
З. Высоцкий

16774. **О растворах щелочных металлов в аминах. Хольштейн, Ваннагат** (Über die Lösungen von

Alkalimetallen in Aminen. Hohlstein Gerhard, Wannagat Ulrich), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 288, № 3—4, 193—200 (нем.)

Спектрофотометрическое исследование р-ров Na и Li в смесях различного состава (от 0 до 100%) жидкого NH_3 с CH_3NH_2 (I), $C_2H_5NH_2$ (II), $(C_2H_5)_2O$ (III) и тетрагидрофураном (IV) показало, что р-ры в чистом **I** имеют λ (макс.) ~1300 *мμ*. При определенном содержании другого р-рителя (**I** 70%, **II** 60%, **III** и **IV** 50% в случае р-ров Na и **I** 80%, **II** 70% в случае Li) начинает выявляться (в виде перегиба) полоса λ (макс.) ~700 *мμ*, превращающаяся с уменьшением содержания NH_3 в четкую интенсивную полосу при одновременном падении интенсивности полосы 1300 *мμ*. Сходство положения и формы полос поглощения в различных смесях и с различными металлами показывает, что системой, поглощающей свет, во всех случаях является комплекс $(n\,NH_3 + \bar{e})$, изменяющий свои свойства в присутствии большого кол-ва другого р-рителя. Наличие полосы 700 *мμ* в р-рах в 100% **I** или **II** объясняется дисмутацией их с образованием небольших кол-в NH_3. Н. Спасокукоцкий

16775. Ультрафиолетовые спектры комплексных соединений порфирина и фталоцианина с тяжелыми металлами. Раков, Кюннерт (Die UV-Spektren einiger Schwermetall-Porphyrine und Schwermetall-Phthalozyanine. Rackow Bogislav, Künnert Brigitte), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 3-4, 281—284 (нем.)

Сняты УФ-спектры гемохромогена, протопорфирина (**I**), Cu-, Zn-**I**, Mg-, Fe- и Zn- фталоцианинов (**II**). На всех кривых поглощения обнаруживается глубокий максимум между 3300—4300А. Так как сопряженная система у **II** длиннее, чем у **I**, то первые поглощают в красной части спектра и голубые по цвету, а вторые — в зеленой и красные по цвету. Напротив, коротковолновое поглощение **II** лежит в более далекой УФ-области, чем у **I**. УФ-спектры р-ров **II**, Ni- и Cu-**II** не удалось получить, так как они нерастворимы в р-рителях, прозрачных в УФ-области. По мнению авторов, комплексные соединения **II** с тяжелыми металлами растворимы лишь тогда, когда координационное число центрального атома равно 5 или 6 и когда он способен присоединять молекулы р-рителя, что имеет место в случае Mg-, Zn- и Fe-**II**. О. Гайсинская

16776. Селеносемикарбазид и его производные. IV. Ультрафиолетовые спектры селеносемикарбазонов и 4-фенилселеносемикарбазонов. Хюлс, Ренсон (La sélénosemicarbazide et ses dérivés. IV. Spectres U-V des sélénosemicarbazones et phényl-4 sélénosemicarbazones. Huls R., Renson M.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 1-2, 55—75 (франц.)

Исследованы УФ-спектры поглощения селеносемикарбазонов: ацетона (**I**), пропионового, масляного (**II**) и кротонового (**III**) альдегидов, бензальдегида (**IV**) и замещ. **IV**: 3- и 4-CH_3-, 2-, 3- и 4-Cl, 2-(**V**), 3-(**VI**) и 4-(**VII**)OH, 2-(**VIII**), 3-(**IX**) и 4-(**X**)OCH_3, 2-, 3- и 4-OC_2H_5, 2-, 3- и 4-CH_3COO, 2-(**XI**), 3-(**XII**) и 4-(**XIII**)NO_2, 2-, 3- и 4-NH_2, 4-$(CH_3)_2N$ и 4-CH_3CONH, коричного альдегида (**XIV**) и 2-, 3- и 4-пиридилальдегидов, а также 4-фенилселеносемикарбазонов **I**—**XIV** и ацетофенона в спирт. р-ре. Приведены λ (макс.), ε и некоторые кривые поглощения. Найдено, что спектры подобны спектрам аналогичных семи- и тиосемикарбазонов, но смещены батохромно относительно последних на ~90 и ~16 *мμ* соответственно. Установлено влияние сопряжения, а также природы и положения заместителей в ароматич. ядре. Часть III см. РЖХим, 1957, 23092. А. Сергеев

16777. О кремниевом аналоге кристаллического фиолетового. II. Брандмайр, Ваннагат (Über das Siliciumanalogon des Kristallvioletts. II. Brandmair Franz, Wannagat Ulrich), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 288, № 1-2, 91—100 (нем.)

Изучение УФ- и ИК-спектров поглощения, а также рентгеноструктурное исследование $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiCl$ (**I**) подтвердило полное отсутствие аналогии между **I** и его формальным аналогом — кристаллич. фиолетовым (**II**). **I** не обладает солеобразной природой **II**; связь Si — Cl в **I** практич. гомеополярна и значительно менее полярна, чем в алкилхлорсиланах, что объяснено увеличением электроотрицательности Si под влиянием группы $(CH_3)_2NC_6H_4$. Сделан вывод, что **II** обладает хиноидной структурой с положительно заряженным N, а не карбениевой типа $R_3C^+ Cl^-$. $(C_6H_5)_3SiCl$ (**III**) синтезирован 3 способами: *а*) р-цией 20 *г* Mg, 90 *мл* эфирного р-ра, 42,5 *г* $SiCl_4$ и 118 *г* C_6H_5Br (**IV**) в 200 *мл* эфира, с последующей отгонкой эфира и нагреванием остатка (160°, 2 час.), выход очищ. 17%; *б*) р-цией 3 молей C_6H_5Li (из 6 *г* Li и 63 *г* **IV** в 125 *мл* эфира) с 1 молем $SiCl_4$ (от —15 до +36°), выход 44%; *в*) из Mg, **IV** и $(C_6H_5)_2SiCl_2$ в эфире, т. пл. 113° (из бнз.). При гидролизе **III** выделен $(C_6H_5)_3SiOH$, т. пл. 153°. При попытке получения $(n\text{-}C_6H_5C_6H_4)_3SiCl$ р-цией n-$BrC_6H_4C_6H_5$, Mg и $SiCl_4$ в эфире выделен $(C_6H_5C_6H_4)_4Si$, выход 85%, т. пл. 283—284°. Опыт получения **I** действием сухого HCl на р-р $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiOH$ (**V**) в абс. эфире привел к трихлоргидрату **V**. Действие HCl на **I** вызывает разложение с возможным образованием $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2SiCl_2$. Часть I см. РЖХим, 1956, 39606. А. Сергеев

16778. Поиски спектрального доказательства расширения валентной оболочки серы в ароматических сульфидах. Манджини, Пассерини (Search for spectral evidence of expansion of the valency shell of sulphur in aromatic sulphides. Mangini A., Passerini R.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4954—4959 (англ.)

С целью подтверждения возможного участия S в сопряжении в ароматич. сульфидах по типам: R — S — Ar, Ar — S — R и комбинированному Ar — S — Ar' исследованы спектры поглощения в ближней УФ-области тиоанизолов общей ф-лы $XC_6H_4SCH_3$ (X — H, n-NH_2, n-OH, n- и $м$-$N(CH_3)_2$ (**I'**), бензил- и n-NH_2-бензилсульфида, дифенилсульфидов общей ф-лы $XC_6H_4SC_6H_5$ (X — H, n-NH_2, n-OH, n- и $м$-$N(CH_3)_2$ (**II**)), X — пара-замещ. диметиланилинов (X — H, OCH_3, OH, O^-, NH_2, OC_6H_5 (**III**), $CH_2C_6H_5$, $CH_2OC_6H_5$ (**IV**), n-$CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_2$, CH_2SCH_3 (**V**), $CH_2SC_6H_5$ (**VI**), n-$SC_6H_4NO_2$, n-$CH_2SC_6H_4NO_2$ (**VII**), n-$SCH_2C_6H_4NO_2$ (**VIII**) и двузамещ. дифенилсульфидов общей ф-лы n-$NH_2C_6H_4$-SC_6H_4X (X — NH_2, OCH_3, OH, O^- и $N(CH_3)_2$). Приведены λ (макс.), lg ε и некоторые кривые спектров. Сопоставляя полученные результаты (в некоторых случаях при различных р-рителях или pH) с данными определения дипольных моментов, авторы делают вывод, что указанные типы сопряжения не играют заметной роли в исследованных в-вах. **I** получен метилированием $м$-$NH_2C_6H_4SCH_3$ с удовлетворительным выходом, т. кип. 165—166°/16 *мм*. **II** синтезирован р-цией суспензии 10 *г* $м$-$NH_2C_6H_4SC_6H_5$ в 100 *мл* воды и 16 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии 13 *г* $NaHCO_3$ (30°; 50—60°, 30—60 мин.), т. кип. 180—181°/5 *мм*. **III** получен аналогично из n-$NH_2C_6H_4OC_6H_5$, т. кип. 193°/16 *мм*. **IV** синтезирован следующим образом: при нагревании 5 *г* $(CH_3)_2NC_6H_4CH_2OH$ и 25 *мл* конц. HCl (100°, 2 часа) получен р-р n-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2Cl$ (**IX**), р-цией которого с р-ром 2,5 *г* фенола в 50 *мл* спирта + 60 *мл* 20%-ного NaOH (кипячение 15 мин.) получен **IV**, т. пл. 119—120° (из лигр.). Аналогично синтезированы: **V** из **IX** и CH_3SNa, т. кип. 123°/5 *мм*, **VI** из **IX** и C_6H_5SNa, т. пл. 136—137° (из изопропанола), **VIII** из

15 *г* n-$NO_2C_6H_4CH_2Br$ в 150 *мл* спирта и р-ра 10 *г* n-$(CH_3)_2NC_6H_4SH$ и 3 *г* NaOH в 30 *мл* воды, т. пл. 102—103° (из лигр.). А. Сергеев

16779. **Строение и поглощение света. Сообщение IX. Соединения со скрещенно-сопряженными хромофорными системами.** **Больман** (Konstitution und Lichtabsorption. IX. Mitteil' Verbindungen mit gekreuzt konjugierten chromophoren Systemen. Bohlmann Ferdinand), Chem. Ber., 1956, 89, № 9, 2191—2197 (нем.)

Для изучения влияния скрещенно-сопряженных систем на поглощение света исследованы спектры поглощения (СП) р-ров динитрофенилгидразонов бензаль-(I), дибензаль-(II), циннамаль-(III) и дициннамаль ацетона-(IV) и углеводородов общей ф-лы $C_6H_5(CH=CH)_{n'}CH=C[(CH=CH)_{n'}C_6H_5](CH=CH)_{n''}C_6H_5$ (V)

V, Va $n=1, n'=n''=0$; **Vб** $n=n'=1, n''=0$; **Vв** $n=n'=n''=1$; **Vг** $n=2, n'=n''=1$; **Vд** $n=n'=2, n''=0$; **Ve** $n=n'=2, n''=1$; **Vж** $n=2, n'=0, n''=1$; **Vз** $n=1, n'=0, n''=1$

Приведены кривые УФ-СП р-ров **I — IV** в хлороформе, **Va—Vг**, **Ve** и **Vз** в CH_3OH (в области 220—500 *мμ*), схематич. изображения ИК-СП **Vг**, **Vд**, **Vж**, а также *цис*-стильбена (**VI**) и дибензила (**VII**) в CCl_4 или хлороформе, и λ(макс.) и ε (УФСП) для **Vд** и **Vж.** Для **II** и **IV** наблюдается батохромный сдвиг λ (макс.) на ~20 *мμ* относительно **I** и **III** соответственно. Для **V** найдено, что скрещенное сопряжение вызывает батохромный сдвиг СП лишь тогда, когда в системе отсутствуют пространственные препятствия к приблизительной копланарности (**Vв**, **Vг**, **Ve**). Отмечен также параллелизм между копланарностью и появлением флуоресценции, так как из всех **V** флуоресцируют в р-ре лишь **Vв**, **Vг** и **Ve**. **Vг** определен, как *s-цис*-изомер, на основании высокой скорости присоединения малеинового ангидрида (**VIII**). В ИК-СП **Vг**, **Vд** и **Ve** найдена группа полос поглощения 2950—2850 *см*$^{-1}$ (наблюдающаяся также в ИК-СП **VI** и **VII** и принадлежащая здесь вал. кол. СН в группе CH_2), отнесенная к колебаниям С—Н-связей, нарушенных пространственными затруднениями. **I—IV** очищены перекристаллизацией из хлороформа + CH_3OH. **V** синтезированы с хорошими выходами следующим образом: к суспензии 0,006 моля соли фосфония в 50 *мл* абс. эфира прибавлено 0,005 моля C_4H_9Li в эфире (перемешивание 30 мин.); к смеси прибавлено 0,005 моля кетона в 10 *мл* тетрагидрофурана (**IX**) (перемешивание 1 час); смесь отфильтрована через Al_2O_3), промыта H_2SO_4 и водой и упарена в вакууме; кристаллич. продукты р-ции очищены перекристаллизацией из спирта, маслообразные — хроматографированием на Al_2O_3; перечисляются **V**, исходные кетон и соль фосфония, т. пл. в °С (р-ритель: **Va**, халкон (**X**), $(C_6H_5)_3(C_6H_5CH_2)PCl$ (**XI**), 86 (из петр. эф.); **Vб**, дибензальацетон (**XII**), **XI**, **III** (из сп.); **Vв**, **XII**, $(C_6H_5)_3(C_6H_5CH{=}CH_2)PBr$ (**XIII**), 151 (из сп.; вторичн., т. пл. 164°); **Vг**, бензальциннамальацетон, **XIII**, 167 (из сп.); **Vд**, дициннамальацетон (**XIV**), **XI**, 125 (из CH_3OH + эф.); **Ve**, **XIV**, **XIII**, 152 (из сп.); **Vз**, **X**, **XIII**, 133 (из сп.). **Vж** синтезирован р-цией циннамилтрифенилфосфорилена (из 0,006 моля **XIII**) в 50 *мл* **IX** с 0,005 моля циннамальацетофенона (**XV**) в 10 *мл* **IX** (~20°, 10 мин. и кипячение 45 мин.), т. пл. 103° (из сп.). Из реакционной смеси выделены: неизменный **XV**, т. пл. 103°, и побочный продукт 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 (**XVI**), т. пл. 200° (из сп.); предложена схема образования **XVI**. При р-ции **Vг** (0,1 *г*) и **VIII** (0,5 *г*) в 10 *мл* бензола (~100°, 10 мин.) получен аддукт, т. пл. 250° (разл.; из бзл. + петр. эф.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 11188. А. Сергеев

16780. **Спектры поглощения некоторых тиолсульфонатов в ближней ультрафиолетовой области. Леандри, Манджини, Тундо** (Absorption spectra in the nearultraviolet of some thiolsulphonates. Leandri G., Mangini A., Tundo A.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 52—57 (англ.)

Исследованы спектры поглощения в ближней УФ-области р-ров в циклогексане и спирте тиолсульфонатов общей ф-лы $RSSO_2R'$; перечисляются в-во, R, R': **I**, CH_3, C_6H_5; **II**, C_6H_5; C_6H_5; **III**, *о*-C_7H_7, C_6H_5; **IV**, n-C_7H_7, C_6H_5; **V**, C_6H_5, n-C_7H_7; **VI**, *о*-C_7H_7; *о*-C_7H_7; **VII**, n-C_7H_7, n-C_7H_7; **VIII**, 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$ 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$; **IX**, *о*-ClC_6H_4, C_6H_5; **X**, n-ClC_6H_4, C_6H_5; **XI**, C_6H_5, *о*-ClC_6H_4; **XII**, C_6H_5, n-ClC_6H_4; **XIII**, *о*-ClC_6H_4, *о*-ClC_6H_4; **XIV**, n-ClC_6H_4, n-ClC_6H_4; **XV**, C_6H_5, n-BrC_6H_4; **XVI**, n-BrC_6H_4, n-BrC_6H_4; **XVII**, *о*-$CH_3OC_6H_4$, *о*-$CH_3OC_6H_4$; **XVIII**, n-$CH_3OC_6H_4$, n-$CH_3OC_6H_4$; **XIX**, *о*-$NO_2C_6H_4$, C_6H_5; **XX**, n-$NO_2C_6H_4$, C_6H_5; **XXI**, C_6H_5, *о*-$NO_2C_6H_4$; **XXII**, C_6H_5, n-$NO_2C_6H_4$; **XXIII**, C_6H_5, *м*-$NO_2C_6H_4$; **XXIV**, *о*-$NO_2C_6H_4$, *о*-$NO_2C_6H_4$; **XXV**, n-$NO_2C_6H_4$; n-$NO_2C_6H_4$. Приводятся λ (макс.), lg ε и некоторые кривые спектров **I—XXV**. Приблизительно описаны верхние уровни, к которым относятся главные системы полос поглощения. Найдено, что малое влияние групп CH_3, галогена и OCH_3 заметно усиливается при пара-замещении относительно электронофильной группы — SO_2. Большее влияние электронофильной группы NO_2 особенно заметно при пара-замещении относительно тиольной S; значительно меньшее влияние при орто-замещении предположительно объясняется стерич. препятствиями. **I** получен действием 0,7 *г* CH_3J на р-р 1 *г* $C_6H_5SO_2SK$ в 20 *мл* воды (30—40°, несколько часов), т. кип. 173°/10 *мм*. **III** синтезирован р-цией 1,8 *г* $C_6H_5SO_2Ag$ (**XXVI**) и р-ра 1 *г* *о*-$CH_3C_6H_4SCl$ в 50 *мл* $CHCl_3$, т. пл. 57—58° (из сп.). Аналогично получены: **IX** — из 1 *г* *о*-ClC_6H_4SCl и 1 *г* **XXVI**, т. пл. 63—64° (из сп.), и **XI** — из *о*-$ClC_6H_4SO_2Ag$ и C_6H_5SCl, т. пл. 75°. **XVII** получен окислением р-ра 1 *г* соответствующего дисульфида в 50 *мл* $CHCl_3$ и 20 *мл* 4,87%-ной C_6H_5COOOH (~20°, 2 суток), т. пл. 110° (из сп.). А. Сергеев

16781. **Связь между конфигурацией и сопряжением в производных дифенила. Часть VII. Галогендифенилы. Бивен, Холл** (The relation between configuration and conjugation in diphenyl derivatives. Part VII. Halogenodiphenyls. Beaven G. H., Hall D. Muriel), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4637—4646 (англ.)

При изучении УФ-спектров поглощения 2-фтор- (**I**), 2,2′-дифтор- (**II**), 2,2′-дихлор- (**III**), 2,2′-дибром- (**IV**) и 2,2′-дийоддифенила (**V**) установлено, что введение одного атома F в *о*-положение оказывается достаточным, чтобы вызвать заметный гипсохромный сдвиг (ГС) и понижение ε *K*-полосы дифенила (**VI**). Следовательно, единственный атом F, несмотря на малый радиус, приводит к возникновению пространственных затруднений, нарушающих копланарность обоих ядер и сопряжения через связь $C_{(1)}$—$C_{(1')}$. В ряду дигалогенопроизводных ГС и понижение ε увеличиваются от **II** к **V**, у которого *K*-полоса исчезает полностью; одновременно в том же порядке возрастает ε поглощения, обусловленного несопряженными галогенбензольными хромофорами. Особенности длинноволновой части УФ-спектров производных **VI**, содержащих F в положениях 3 и 4, резко отличающие их от аналогичных производных Cl, Br и J, обусловлены структурой «возмущенных» дифенилов (РЖХим, 1955, 20574). **I**, **II** и 3,3′-дифтордифенил (**VII**) получены термич. разложением соответствующих диазонийборофторидов; **I**, 72,5—73,5°, **II**, 118,5—119,5°, **VII**, 7,1—7,2°, т. кип. 102°/2 *мм* рт. ст. Часть VI см. РЖХим, 1957, 33541. А. Сергеев

16782. **Спектральное исследование циклических кетонов. I. Серия циклопентана, серия тетрагидрофурана. Сандри, Уриссон** (Etude spectrale de

cétones cycliques. I. Série cyclopentanique, série tétrahydrofurannique. Sandris Constantin, Ourisson Guy), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 958—966 (франц.)

Для выяснения причины аномально глубокой окраски неенолизирующегося 2,2,5,5-тетраметилфурандиона-3,4 (I) был синтезирован его аналог с CH_2-группой вместо атома кислорода — 3,3,5,5-тетраметилциклопентандион-1,2 (II). Исследованием ИК- и УФ-спектров поглощения I и II и их бензилиденовых производных, а также всех промежуточных продуктов синтеза показано, что в видимой области поглощение II имеет более короткие волны чем I. В УФ-области бензилиденовое производное I (III) также поглощает при больших длинах волн, как бензилиденовое производное II (IV). Более глубокая окраска III объясняется или несколько большим напряжением фуранового цикла, или наличием «гомоконъюгации» кетонных групп с циклич. атомом кислорода. Отсутствие поглощения в видимой области в случае III и IV связано с пространственными затруднениями, мешающими копланарному расположению бензольного ядра и второй карбонильной группы. 10 *г* 3,3,5,5-тетраметилциклогексанона (V), 19,6 *г* N-бромимида янтарной к-ты в 20 *мл* CCl_4 кипятят 1 час в присутствии перекиси бензоила, получают 2-(*A*)-бром-3,3,5,5-тетраметилциклогексанон (VI), т. пл. 49,5—50,5° (после 3-кратной возгонки). К 15,4 *г* V в 20 *мл* CH_3COOH постепенно приливают р-р 32 *г* Br_2 в 20 *мл* CH_3COOH при т-ре $>20°$, получают *цис*-2,6-(*е, е*)-дибром-3,3,5,5-тетраметилциклогексанон (*цис*-VII), т. пл. 174,5—175,5° (из CH_3OH; хлф.-лигр.; $CH_3COOC_2H_5$). Аналогичным взаимодействием с последующим нагреванием 0,5 часа при 80° при добавлении равного кол-ва воды получают *цис*-VII, а после упаривания маточного р-ра и фракционированной кристаллизации *транс*-VII, т. пл. 69,5—70,5° (возгонка). Смесь 163,5 *мг* V, 2 *г* Br_2, 1 *мл* 40%-ной HBr в 100 *мл* CH_3COOH выдерживают неделю при 40°, получают 2,2,6-(*е*)-трибром-3,3,5,5-тетраметилциклогексанон (VIII), выход 74%, т. пл. 150—151° (из хлф.-CH_3OH; возгонкой), смесь *цис*-VII и *транс*-VII (из 20 *г* V) перемешивают 24 часа на холоду с 40 *г* KOH в 1,2 *л* воды, подкисляют H_2SO_4, осадок промывают и сушат, получают 2-окси-4,4,6,6-тетраметилциклогексен-2-он (IX), выход 55%, т. пл. 87—88°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 139—140° (из водн. сп.). Действием избытка Br_2 на р-р IX в CH_3COOH получают 3,3-дибром-4,4,6,6-тетраметилциклогександион-1,2 (X), т. пл. 96—97°. К 25 *г* KOH в 50 *мл* воды, прокипяченного 15 мин. в токе азота, прибавляют 10 *г* IX, кипятят 3 часа в токе азота, охлаждают, подкисляют HCl, выделяют 1-окси-2,2,4,4-тетраметилциклопентанкарбоновую к-ту (XI), выход 84%, т. пл. 82—83° (из петр. эф.; возгонка), 5 *г* KOH, 5 *г* *цис*-VII в 10 *мл* воды кипятят 40 час., охлаждают, подкисляют, экстрагируют эфиром, получают 3,3,5,5-тетраметилциклопентен-1-карбоновую к-ту (XII), выход 37%, т. пл. 146,5—147,5° (из эф.-петр. эф.; возгонка); метиловый эфир, т. кип. 65—75°/15 *мм*, 19 *г* *цис*-VII в 200 *мл* C_2H_5OH нагревают с 200 *мл* конц. NH_4OH до 82°, получают амид XII (XIII), выход 78%, т. пл. 92,5° (из петр. эф.; возгонка) *транс*-VII аналогично реагирует. 14,1 *г* XI в 200 *мл* CH_3COOH нагревают до 65° с 41 *г* $Pb(CH_3COO)_4$, получают 2,2,4,4-тетраметилциклопентанон (XIV), выход 50%, т. кип. 57°/16 *мм*, $n^{22}D$ 1,4320; XIV получают также окислением XIII гипохлоритом натрия, выход 17%; динитрофенилгидразон XIV, т. пл. 145—146° (из бенз.-сп.). Смесь 500 *мг* XIV и 700 *мг* бензальдегида и конц. KOH выдерживают неделю, получают IV выход 600 *мг*, т. пл. 78—79° (из водн. сп.). 1 *г* XIV нагревают до 80° с избытком Br_2, получают 2,2-дибром-3,3,5,5-тетраметилциклопентанон (XV), выход 90%, т. пл. 30,5—31,5° (возгонка). 1 *г* XIV в 10 *мл* C_2H_5OH кипятят с обратным холодильником 2,5 часа с 1,7 *г* SeO_2, получают II, выход 55%, т. пл. 92—93° (хроматографирование; возгонка); хиноксалин II, т. пл. 133—134° (возгонка); динитрофенилгидразон XVIII — т. пл. 178—179°. Н. Спасокукоцкий

16783. Исследования ацетиленовых производных. Часть LII. Получение и аномальные спектры поглощения некоторых производных бицикло-[2,2,1]-гептана. Джонс, Мансфилд, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part LII. The preparation and anomalous absorption spectra of some bicyclo-[2 : 2 : 1]-heptane derivatives. Jones E. R. H., Mansfield G. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4073—4082 (англ.)

Как найдено ранее (Bowden, Jones, J. Chem. Soc., 1946, 52), некоторые производные циклогексадиена-1,4 обладают аномальными УФ-спектрами поглощения. Для дальнейшего изучения этого р-цией Дильса — Альдера синтезирован ряд родственных им производных бицикло-[2,2,1]-гептана и исследованы их УФ- и ИК-спектры поглощения. 3-Метиленбицикло-[2,2,1]-гептен-5-карбоновая-2 к-та (I) получена р-цией 2 *г* бутадиен-2,3-овой к-ты (II) и 4,3 *г* циклопентадиена (III) в 10 *мл* эфира ($\sim$ 20°, 12 час.), выход 3 *г*, т. пл. 69—70° (из пентана); метиловый эфир (МЭ), т. кип. 100—105°/10 *мм*, $n^{14,5}D$ 1,4950. Этиловый эфир (ЭЭ) I (IV) синтезирован из 2,24 *г* этилового эфира II (V) и 1,32 *г* III в 5 *мл* эфира ($\sim$ 36°, 2 часа), выход 0,58 *г*, т. кип. 105—107°/21 *мм*, $n^{18}D$ 1,4832, наряду с 1,3 *г* неизмененного V; омыление IV 10%-ным KOH (90°, 2 часа) привело к I, выход 70%. Лактон 3-метилен-6-оксибицикло-[2,2,1]-гептанкарбоновой-2 к-ты (VI) получен р-цией 350 *мг* I и 10 *мл* 50%-ной H_2SO_4 (20°, 3 часа), выход 240 *мг*, т. пл. 49,5—50,5°; озонолизом VI получен HCHO. Лактон 5-бром-3-метилен-6-оксибицикло-[2,2,1]-гептанкарбоновой-2 к-ты (VII) синтезирован р-цией р-ра 200 *мг* I в 5 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$ и р-ра 210 *мг* Br_2 в 5 *мл* CCl_4, выход 210 *мг*, т. пл. 77—78° (из бзл.+ петр. эф.); при озонолизе VII выделен HCHO. Изомерная I 3-метилбицикло-[2,2,1]-гептадиен-2,5-карбоновая-2 к-та (VIII) синтезирована из 5 *г* бутин-2-овой к-ты и 10 *г* III (N_2, кипячение 2,5 часа), выход 2 *г*, т. пл. 92° (из воды); МЭ, т. кип. 55°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4962. При нагревании с 9 н. KOH (118°, 10 мин.) VIII изомеризовалась в I. 3-Метилбицикло-[2,2,1]-гептанкарбоновая-2 к-та получена: а) исчерпывающим гидрированием 2,7 *г* I в 30 *мл* спирта над 0,1 *г* Pt (из PtO_2), выход 180 *мг*, т. пл. 51—53° (из пентана); б) аналогичным гидрированием 1 *г* VIII в 40 *мл* этилацетата, выход 0,4 *г*, т. пл. 54° (из пентана). При неполном гидрировании 0,5 *г* VIII в 40 *мл* этилацетата выделена 3-метилбицикло-[2,2,1]-гептен-2-карбоновая-2 к-та (IX), выход 130 *мг*, т. пл. 41—44°. 3-Карбоксиметиленбицикло-[2,2,1]-гептен-5-карбоновая-2 к-та (X) синтезирована р-цией 330 *мг* III и 640 *мг* пропадиен-1,2-дикарбоновой-1,3 к-ты в 10 *мл* эфира ($\sim$36°, 2 часа), выход 93%, т. пл. 235—236° (из воды); диметиловый эфир, т. кип. 95°/0,01 *мм*, $n^{18}D$ 1,5092. Циклогексадиен-1,4-карбоновая-1 к-та (XI) получена р-цией 5 *г* пропиоловой к-ты (XII) и 10 *мл* бутадиена (XIII) в 10 *мл* C_6H_6 в присутствии 0,1 *г* хиноля (55°, 15 мин.; $\sim$ 20°, 60 час.), выход 8%, т. пл. 122°; каталитич. гидрирование привело к циклогексанкарбоновой к-те. 2-Метилциклогексадиен-1,4-карбоновая-1 к-та (XIV) синтезирована аналогично XI из 7,4 *г* бутин-2-овой к-ты и 16 *мл* XIII (60—100°, 16 час.), выход 4%, т. пл. 132° (из пентана), наряду с 5 *г* неизменной исходной к-ты. Гидрированием 87 *мг* XIV в 20 *мл* спирта над 2% $Pd/CaCO_3$ получена 2-метилциклогексен-1-карбоновая-1 к-та (XV), т. пл. 87° (из воды). 2-ацетилбицикло-[2,2,1]-гептадиен-2,5 (XVI) синтезирован р-цией 2 *г* бутин-3-она-2 и

3 *г* III (кипячение 4 часа), т. кип. 76°/0,1 *мм*, $n^{23}D$ 1,5070; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 133—134° (из разб. сп.); семикарбазон, т. разл. 195° (из разб. сп.). Бицикло-[2,2,1]-октадиен-2,5-карбоновая-2 к-та (**XVII**) получена р-цией 1 *г* **XII** и 1,5 *г* циклогексадиена-1,3 в 5 *мл* диоксана (кипячение 12 час.), выход 0,6 *г*, т. пл. 78—80° (из воды). Приведены λ (макс.), ε и кривые УФ-спектров **I**, **VI** и **XI** и **XIV—XVII**, а также некоторых аналогов по данным ряда авторов. **I** и **VIII** имеют аномальные спектры, а именно: в области 2000—2200 А интенсивность поглощения значительно выше, чем можно было бы ожидать при имеющихся хромофорах; отмечено наличие длинноволнового максимума ~ 2700 А. Аномалии отсутствуют у продуктов гидрирования (напр., **IX**) и других в-в, сохраняющих отдельные особенности структуры **I** и **VIII** (напр., **XIV**). Авторы предполагают, что вероятной причиной аномалий является неклассич. взаимодействие смежных ненасыщ. систем в жестком цикле. Изомеризация **VIII** в **I** рассматривается как пример преобладания байеровского напряжения. Обсуждаются ИК-спектры **I** и **VIII** в связи с особенностями строения. Часть LI см. РЖХим, 1958, 8152. А. Сергеев

16784. **Замечания о поглощении некоторых оксианилов нитробензальдегидов и нитранилов оксибензальдегидов в средней ультрафиолетовой и видимой областях. Грамматикакис** (Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques hydroxyaniles des nitrobenzaldéhydes et des nitraniles des hydroxybenzaldéhydes. Grammaticakis Panos), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 23, 1887—1890 (франц.)

Исследование спектров поглощения в УФ- и видимой областях р-ров в 95%-ном спирте, а также в водно-спирт. NaOH, в-в общей ф-лы $AC_6H_4XC_6H_4B$ (I) (A — H, *о*-, *м*- и *п*-NO_2; B — H, *о*-, м- и *п*-OH; X — CH=N, N=CH) показало, что влияние заместителей аналогично наблюденному ранее для других N-производных C_6H_5CHO и в-в типа **I**, X — NH и др. (Bull. Soc. chim. France, 1951, 18, 965; РЖХим, 1957, 36820). Переход от р-ров в спирте к щел. р-рам сопровождается, как у нитрофенолов, батохромным сдвигом и глубоким изменением формы кривых. А. Сергеев

16785. **Изучение поглощения арилтриазенов в средней ультрафиолетовой и видимой областях. Сообщения I, II. Грамматикакис** (Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des arÿltriazènes. I, II mémoires. Grammaticakis Panos), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 129—138, 139—149 (франц.)

I. При сравнении УФ- и видимых спектров поглощения замещ. дифенилтриазенов общей ф-лы $RC_6H_4N_3HC_6H_4X$ (I, R — *м*-NO_2; II, R — *о*-NO_2; **III**, R — *п*-NO_2) со спектрами изологич. арилгидразонов (**IV**) установлено, что основные спектральные соотношения в ряду **I—III** и в ряду **IV** качественно аналогичны, а кривые спектров соответствующих членов весьма близки друг к другу, тогда как кривые поглощения **I—III** и изомерных им *п*-аминонитроазобензолов резко отличны. Приведены спектры **I—III**, дифенилтриазена (**V**) и его *о*-фенил- (**VI**), *о,о'*-дифенилпроизводных (**VII**) и 3,3-диметил-*м*- (**VIII**), -*о*- (**IX**) и -*п*-нитрофенилтриазенов (**X**). **I—X** получены р-цией солей диазония и соответствующих оснований в водн., спирт., водно-спирт. или эфирном р-ре в присутствии CH_3COONa, $NaHCO_3$ или пиридина: 1) перечисляются в-во, т-ра плавления в °C, в скобках р-ритель: **V**, 98 (—); **VI**, 104 (из эф.+ + петр. эф.); **VII**, 168 (из эф.); **VIII**, 105 (из эф.); **IX**, 84 (из сп.); **X**, 148 (из сп.); 2) перечисляются в-во, **X**, т. пл. в °C (р-ритель): **Ia**, H, 131 (из эф.); **Iб**, *н*-CH_3, 97 (из эф.); **Iв**, *о'*-CH_3, III (из лигр.); **Iг**, *п'*-CH_3, 107 (из эф.); **Iд**, *о'*-C_6H_5, 128 (из эф.); **Ie**, *о'*-Cl, 126—128 (из эф.); **Iж**, *м'*-Cl, 124 (из эф.+ петр. эф.); **Iз**, *п'*-Cl, 146 (из эф.); **Iи**, *о'*-OCH_3, 110 (из эф.+ петр. эф.); **Iк**, *п'*-OCH_3, 124 (из эф.+ петр. эф.); **Iл**, *о'*-$NHCOCH_3$, 194 (разл.; из сп.); **Iм**, *п'*-$NHCOCH_3$, 215 (разл.; из сп.); **Iн**, *м'*-NO_2, 200 (разл.; из сп.); **Io**, *п'*-NO_2, 223 (разл.; из эф.); **IIa**, H, 105 (из сп.); **IIб**, *н*-CH_3, 55 (из петр. эф.); **IIв**, *о'*-CH_3, 138 (из сп.); **IIг**, *м'*-CH_3, 121 (из эф.); **IIд**, *п'*-CH_3, 114 (из эф.); **IIe**, *о'*-C_6H_5, 117—118 (из эф.); **IIж**, *о'*-*о''*-*п'*-$(CH_3)_3$, 135 (разл.; из эф.); **IIз**, *о'*-Cl, 143 (из сп.); **IIи**, *м'*-Cl, 129 (из сп.); **IIк**, *п'*-Cl, 153 (разл.; из сп.); **IIл**, *о'*-OCH_3, 144 (разл.; из эф.); **IIм**, *п'*-OCH_3, 139—140 (разл.; из эф.); **IIн**, *о'*-$NHCOCH_3$, 201 (разл.; из эф.); **IIo**, *м'*-$NHCOCH_3$, 210 (разл.; из сп.); **IIп**, *п'*-$NHCOCH_3$, 166 (разл.; из эф.); **IIр**, *о'*-NO_2, ~200 (из сп.); **IIс**, *м'*-NO_2, 171—172 (из сп.); **IIт**, *п'*-NO_2, 193 (из сп.); **IIIa**, H, 151—152 (из сп.); **IIIб**, *н*-CH_3, 133—134 (из лигр.); **IIIв**, *о'*-CH_3, 143 (разл.; из сп.); **IIIг**, *п'*-CH_3, 163 (разл.; из эф.); **IIIд**, *о'*-C_6H_5, 151 (разл.; из эф.); **IIIe**, *о'*-, *о''*-, *п'*-$(CH_3)_3$, ~ 133 (разл.; из эф.+ петр. эф.); **IIIж**, *о'*-Cl, 173 (разл.; из сп.); **IIIз**, *м'*-Cl, 174 (разл.; из эф.); **IIIи**, *п'*-Cl, 184 (разл.; из сп.); **IIIк**, *о'*-OCH_3, ~ 133 (разл.; из сп.); **IIIл**, *п'*-OCH_3, 175 (разл.; из сп.); **IIIм**, *о'*-$NHCOCH_3$, 204 (разл.; из сп.); **IIIн**, *п'*-$NCOCH_3$, 230 (разл.; из сп.); **IIIo**, *п'*-NO_2, 240 (разл.; из сп.). Кроме того, следующие аминоазобензолы получены: 1) как побочные продукты при синтезе **I** и **III**; 2) перегруппировкой соответствующих **I** и **III**; перечисляются заместители, т-ра плавления в °C, в скобках р-ритель: *м*-NO_2-*о*-CH_3-*п'*-NH_2, 153 (из эф.); *м*-NO_2-*м'*-CH_3-*п'*-NH_2, 182—183 (из эф.); *м*-NO_2-*м'*-$NHCOCH_3$-*п'*-NH_2, 254 (из сп.); *п*-NO_2-*м'*-CH_3-*п'*-NH_2, 130 (из эф.); *п*-NO_2-*м'*-$NHCOCH_3$-*п'*-NH_2, 248 (разл.; из сп.).

II. Исследованы УФ- и видимые спектры поглощения карбоксифенилтриазенов $AC_6H_4N_3HC_6H_4X$ (**XI**, A — *м*-COOH; **XII**, A — *о*-COOH; **XIII**, A — *п*-COOH) и метиловых эфиров **XII** (**XIV**); приведены кривые спектров. Автор приходит к аналогичным выводам, как и в 1-й части. **XI—XIV** синтезированы аналогично **I—X**; перечисляются в-во, **X**, т-ра плавления в °C, в скобках р-ритель: **XIa**, H, 165 (разл.; из эф.); **XIб**, *н*-CH_3, 188 (разл.; из эф.); **XIв**, *о'*-C_6H_5, 158 (разл.; из эф.); **XIг**, *о'*-CH_3, 158 (разл.; из эф.); **XIд**, *м'*-CH_3, 163 (разл.; из эф.); **XIe**, *п'*-CH_3, 169 (разл.; из эф.); **XIж**, *о'*-Cl, 200 (разл.; из эф.); **XIз**, *м'*-Cl, 192 (разл.; из эф.); **XIи**, *п'*-Cl, 170 (разл.; из эф.); **XIк**, *о'*-OCH_3, 178 (разл.; из эф.); **XIл**, *п'*-OCH_3, 154 (разл.; из эф.); **XIм**, *о'*-$NHCOCH_3$, 145 (разл.); **XIн**, *п'*-$NHCOCH_3$, 158 (разл.; из эф.); **XIo**, *о'*-COOH, 163 (разл.; из сп.); **XIп**, *м'*-COOH, 180; **XIр**, *п'*-COOH, 165 (разл.); **XIс**, *о'*-NO_2, 190 (разл.; из сп.); **XIт**, *м'*-NO_2, 205 (разл.; из сп.); **XIу**, *п'*-NO_2, 215 (разл.; из сп.); **XIIa**, H, 124 (разл.; из эф.+ + петр. эф.); **XIIб**, *м'*-CH_3, 122 (разл.; из эф.); **XIIв**, *п'*-CH_3, 129 (разл.; из эф.); **XIIг**, *о'*-Cl, 143 (разл.; из эф.); **XIIд**, *п'*-Cl, 142 (разл.; из эф.); **XIIe**, *о'*-NO_2, 158 (разл.; из эф.); **XIIж**, *м'*-NO_2, 180 (разл.; из сп.); **XIIз**, *п'*-NO_2, 178 (разл.; из сп.); **XIIIa**, H, 187 (разл.; из сп.); **XIIIб**, *н*-CH_3, 185 (разл.); **XIIIв**, *о'*-C_6H_5, 171 (разл.; из эф.); **XIIIг**, *о'*-CH_3, 177 (разл.; из эф.); **XIIIд** *м'*-CH_3, 182 (разл.; из эф.); **XIIIe**, *п'*-CH_3, 183 (разл.; из эф.); **XIIIж**, *о'*-, *о''*-, *п'*-$(CH_3)_3$, 140 (разл.; из эф.); **XIIIз**, *о'*-Cl, 205 (разл.; из эф.); **XIIIи**, *м'*-Cl, 220 (разл.; из эф.); **XIIIк**, *п'*-Cl, 188 (разл.; из эф.); **XIIIл**, *о'*-OCH_3, 174 (разл.; из эф.); **XIIIм**, *п'*-OCH_3, 175 (разл.; из эф.); **XIIIн**, *о'*-$NHCOCH_3$, 164 (разл.; из эф.); **XIIIo**, *п'*-$NHCOCH_3$, 177 (разл.; из эф.); **XIIIп**, *п'*-COOH, 225 (разл.); **XIIIр**, *о'*-NO_2, 204 (разл.; из сп.); **XIIIс**, *м'*-NO_2 230 (разл.); **XIIIт**, *п'*-NO_2, 195 (разл.); из сп.), **XIV** получены этерификацией **XII** метанолом; перечисляются в-во, X, т-ра плавления в °C, в скобках р-ритель: **XIVa**, H, 71 (из сп.); **XIVб**, *н*-CH_3, 80—81 (из эф.+ + петр. эф.); **XIVв**, *о'*-C_6H_5, 171—172 (из эф.); **XIVг**, *о'*-CH_3, 72 (из эф.+ петр. эф.); **XIVд**, *м'*-CH_3, 88 (из

эф.); **XIVе**, *n*′-CH_3, 114 (из эф.); **XIVж**, *o*′,*o*″,*n*′-$(CH_3)_3$, 103 (из эф.); **XIVз**, *o*′-Cl, 109 (из эф.); **XIVи**, *м*′-Cl, 106 (из эф.); **XIVк**, *n*′-Cl, 120 (из эф.); **XIVл**, *o*′-OCH_3, 105 (из эф.); **XIVм**, *n*′-OCH_3, 103 (из эф.); **XIVн**, *o*′-$NHCOCH_3$, 158 (из эф.); **XIVо**, *м*′-$NHCOCH_3$, 192 (разл.; из сп.); **XIVп**, *n*′-$NHCOCH_3$, 182 (разл.; из сп.); **XIVр**, *o*′-COOH, 147 (разл.; из эф.); **XIVс**, *o*′-$COOCH_3$, 76 (из эф.+ петр. эф.); **XIVт**, *м*′-COOH, 195 (разл.; из сп.); **XIVу**, *n*′-COOH, 210 (разл.; из сп.). Кроме того, получены следующие замещ. азобензолы: 1) как побочные продукты при синтезе **XI—XIV**, 2) изомеризацией **XI—XIV**; перечисляются заместители, т-ра плавления в °Т, в скобках р-ритель: *o*-$COOCH_3$-*м*′-CH_3-*n*′-NH_2, 95 (из эф.); *o*-$COOCH_3$-*o*′-COOH-*n*′-$NHCH_3$, 173 (из эф.); *м*-COOH-*м*′-CH_3-*n*′-NH_2, 175 (разл.; из эф.); *n*-COOH-*м*′-CH_3-*n*′-NH_2, 180 (разл.; из эф.); *n*,*o*′-$(COOH)_2$-*n*′-$NHCH_3$, 315 (разл.; из эф.); *o*-$COOCH_3$-*м*′-$NHCOCH_3$-*n*′-NH_2, 265 (разл.; из сп.); *м*-COOH-*м*′-$NHCOCH_3$-*n*′-NH_2, 236 (разл.; из сп.); *n*-COOH-*м*′-$NHCOCH_3$-*n*′-NH_2, 284 (разл.; из сп.).

А. Сергеев

16786. **Исследование молекулярного дихроизма методом искусственной ориентации молекул. Смирнов Л. В.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 2, 123—133

В случае плоских молекул получены выражения для связи дихроизма ориентированного слоя молекул d с собственным дихроизмом молекул δ ($d = (k_{\perp} - k_{\parallel}) / (k_{\parallel} + k_{\perp})$, $\delta = (k_{\zeta} - k_{\eta}) / (k_{\zeta} + k_{\eta})$, где $k_{\parallel}$ и $k_{\perp}$ — коэф. поглощения, измеренные в ориентированной среде для двух взаимно перпендикулярных компонент линейно поляризованного света; k_{ζ} и k_{η} — мол. коэф. поглощения, отвечающие двум главным осям эллипсоида поглощения, лежащим в плоскости молекулы. Указанная связь дается в общем виде и рассматриваются два частных случая: 1) полной ориентации молекул и 2) частичной ориентации. В последнем случае обращено внимание на нередко встречающееся упрощающее обстоятельство линейности осциллятора какого-нибудь одного перехода. В качестве примеров применимости полученных соотношений приводятся эксперим. результаты (поляризационные спектры поглощения в области π-электронных переходов для красителей: хризофенина (I), бриллиантового желтого (II) и конго красного (III). Вычисленные значения δ для трех полос I (λ 425, 260, 235 *мμ*) равны 1; —0,28±0,03; —0,12±0,02; для II (для тех же полос) 1; —0,27±0,03; —0,03±0,02; для 7 полос III (λ 535, 505, 385, 345, 315, 275, 245 *мμ*) 1; 0,98±0,04; 0,78±0,06; 0,49±0,04; 0,36±0,03; 0,70±0,06; 0,16 ± 0,02 соответственно.

М. Бродин

16787. **Поглощение и дисперсия света в кристаллах дифенила при 20,4°К. Бродин М. С.** (Вбирання і дисперсія світла в кристалах дифенілу при 20,4° К. Бродін М. С.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 1, 53—60 (укр.; рез. русск., англ.)

Получены при т-рах 293 и 20,4° К в поляризованном свете кривые поглощения кристалла дифенила, соответствующие двум первым электронно-колебательным переходам, расположенным в области 33 700—39 000 $см^{-1}$, а также кривые дисперсии, приведенные в областях прозрачности и поглощения отмеченных переходов. Проанализирована структура кривых. Определенные с помощью кривых поглощения и дисперсии силы осцилляторов (f) *a*- и *b*-компонент оказались равными: для 1-го перехода $f_a = 0{,}005$, $f_b = 0{,}004$; для 2-го перехода $f_a = 0{,}035$, $f_b = 0{,}04$; для третьего перехода $f_a = 0{,}8$, $f_b = 1{,}1$. Сравнение f 2-го перехода кристалла и р-ра показало, что f р-ра почти на порядок больше f кристалла. Принимая во внимание это различие, а также несоответствие экспериментально найденных направлений диполей 2-го и 3-го электронных переходов теоретическим можно заключить, что при переходе от р-ра к кристаллу эти переходы подвергаются существенным изменениям.

М. Бродин

16788. **Нормальные частоты октаэдрических молекул $M(XY)_6$. Мурата, Каваи** (Normal frequencies of octahedral $M(XY)_6$ molecules. Murata Hiromu, Kawai Kiyoyasu), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 605 (англ.)

Получены *F*- и *G*-матричные элементы и основные частоты; вычислены и отнесены к представлениям a_{1g}, l_g, f_{1g}, f_{1u}, f_{2g}, f_{2u} и к колебаниям связей и углов частоты колебаний молекул $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$. В расчете использованы силовые постоянные этих молекул (*мд*/А): C—C 16,02; 16,02; M—C 1,83; 1,77; M—C—O 0,4[illegible]; 0,34; C—M—C 0,03; 0,02; C...C 0,15; 0,12; *k* (MC[illegible]) 0,02A²; 0,02A²; *M* = Cr, Mo.

М. Ковнер

16789. **Нормальные координаты в метилгалоидах. Кинг, Милс, Крофорд** (Normal coordinates in the methyl halides. Kink W. T., Mills Ian M., Crawford Bryce, Jr), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 455—457 (англ.)

При выводе дополнительных соотношений между колебательными координатами и вычислении матриц кинематич. коэф. и силовых постоянных молекул CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J и их дейтерозамещенных принималось во внимание отличие углов между связями от тетраэдрических. К наблюденным частотам определены поправки на ангармоничность и на резонанс Ферми и вычислены основные частоты колебаний ω_1—ω_6 соответственно, хорошо удовлетворяющие правилу произведений (в $см^{-1}$): CH_3Cl 3062; 1398,2; 732,7, 3208,[illegible] 1520,0; 1049,4; CH_3Br 3060,5, 1331,7, 614,1, 3213,4, 1505,[illegible] 975,4; CH_3J 3060, 1288,3, 533,1, 3229,2, 1504,4, 905,[illegible] CD_3Cl 2207, 1053,8, 695,6, 2379,0, 1092,2, 794,9; CD_3Br 2196, 1002,2, 579,9, 2381,1, 1084,4, 730,1; CD_3J 2210, 975,[illegible] 501,7, 2400, 1082,6, 675,8. Первые и вторые тройки частот каждой молекулы относятся к представлениям A_1 и E. Приводится таблица силовых постоянных для этих представлений. Вычисленные с этими силовыми постоянными значения ω очень хорошо совпадают с перечисленными выше. Для всех колебаний даны численные значения коэф. L^{-1} в ф-ле $Q = L^{-1}S$, Q — нормальные координаты, S — координаты симметрии.

М. Ковнер

16790. **Об основных неплоских колебаниях тетрафторэтилена и тетрахлорэтилена. Гамо** (Sur les vibrations fondamentales gauches du tétrafluoro-éthylène et du tétrachloro-éthylène. Gamo Itaru), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 1, 54—56 (франц.)

Получены ур-ния, связывающие частоты неплоских колебаний с силовыми постоянными *A*, *a*, *d*, которые соответствуют членам с γ_i^2, $\gamma_i\gamma_{i+2}$ и $\gamma_1\gamma_2$ в функции потенциальной энергии. γ — Углы связей CX с равновесной плоскостью молекулы. По опытным значениям частот A_u, B_{1u}, B_{2g} вычислены *A*, *a*, *d* (в 10^5 *дн*/[illegible]) для C_2F_4: 0,117; 0,074; 0,022; для C_2Cl_4: 0,067; 0,0[illegible]; 0,023.

М. Ковнер

16791. **Нормальные частоты тетраметилметана. Мурата, Симидзу** (Normal frequencies of tetramethylmethane. Murata Hiromu, Shimizu Kazuhiro), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 599—[illegible] (англ.)

По методу Вильсона вычислены и отнесены основные частоты $C(CH_3)_4$. Приводятся таблицы численных значений (2 варианта) силовых постоянных в естественных колебательных координатах, вычисленных и наблюденных частот и коэф. формы колебаний в координатах симметрии.

М. Ковнер

16792. **Плоские нормальные колебания метана. Танака, Куратани, Мидзусима** (In-pl[illegible]

normal vibrations of methanol. Tanaka Chizuko, Kuratani Kenji, Mizushima San-ichiro), Spectrochim. acta, 1957, **9**, № 4, 265—269 (англ.)

Для определения частот деф. кол. OH и OD вычислены частоты колебаний молекул CH_3OH, CH_3OD и CD_3OH. Использована потенциальная функция, содержащая линейные члены и переменные расстояния между несвязанными атомами C и H и O и H. Для каждого нормального колебания вычислено распределение потенциальной энергии по колебательным координатам. Предложено полное отнесение частот CH_3OH и CH_3OD к колебаниям связей и углов. В частности, частоты 1344 и 1057 $см^{-1}$ относятся к сильно взаимодействующим между собой деф. кол. CH_3 и OH соответственно. Такое взаимодействие отсутствует в CH_3OD и к δ-OD и δ-CH_3 относятся соответственно частоты 865 и 1206 $см^{-1}$. Найденные основные частоты хорошо удовлетворяют правилу произведений. Перечисленные 4 частоты принадлежат мономерам. Им соответствуют полосы ассоциации в жидкостях (в $см^{-1}$): 1412, 1112 и 1228, 940. М. Ковнер

16793. **Применение комбинационного рассеяния света к исследованию состава и строения вещества. Сущинский М. М., Бажулин П. А.**, Успехи физ. наук, 1957, **63**, № 2, 301—321

Обзор. Библ. 56 назв.

16794. **Абсолютные интенсивности линий комбинационного рассеяния. Уиффен** (Absolute Raman intensities. Whiffen D. H.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 6, 568—569 (англ.)

Обычно измеряемые величины интенсивностей линий комб. расс. являются относительными, т. е. они показывают отношение интенсивности данной линии к принятой в качестве стандарта линии какого-либо в-ва. Поскольку интенсивность линий колебаний типа E_{1g} бензола (I) зависит от анизотропии поляризуемости I, пользуясь значением последней, найденным при исследовании эффекта Керра в I (Stuart H. A., Volkmann H., Z. Phys., 1933, **80**, 107), и стандартным значением интенсивности линий E_{1g} в спектре комб. расс. I, автор вычислил множитель, позволяющий перейти от относительной шкалы интенсивностей к абсолютной. Предлагаемое соотношение имеет вид: $[45a'^2 + 7\gamma'^2] = 2{,}80 \cdot 10^{-31} S_r$, где S — значение стандартной интенсивности линий комб. расс. по отношению к интенсивности линий 458 $см^{-1}$ в спектре комб. расс. CCl_4. Нормальная координата, по которой берется производная поляризуемости, выражена в $см \times$ (единицы атомных масс)$^{1/2}$. В. Алексанян

16795. **Метод исследования спектров испускания газов, находящихся при комнатной температуре. Вейнгеров М. Л., Сивков А. А.**, Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 4, 393—394

Предложен метод непосредственного наблюдения и исследования ИК-спектров излучения газов и паров, основанный на отрицательном оптико-акустическом эффекте. Описана установка и ее действие. Получен спектр излучения CO_2, находящегося при комнатной т-ре, в области 15 μ. Д. Бочвар

16796. **Инфракрасный и комбинационный спектры борного ангидрида. I. Лоткова Э. Н., Обухов-Денисов В. В., Соболев Н. Н., Черемисинов В. П.**, Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 6, 772—782

Исследован спектр комб. расс. борного ангидрида (I) в стеклообразном и расплавленном состоянии при комнатной т-ре и 480, 580 и 680°. Использование в качестве источника возбуждения Hg-лампы низкого давления позволило обнаружить 19 комбинационных линий стеклообразного I. Наиболее интенсивны следующие линии: 470, 508, 670, 735, 808, 1258, 1330, 1430—1560 и 3590 $см^{-1}$. В спектре комб. расс. расплавленного I обнаружено 8 линий, полученных и в спектре стеклообразного I. Установлено, что интенсивность наиболее сильной линии 808 $см^{-1}$ при повышении т-ры от 480 до 680° уменьшается в 2,5 раза. Изучена поляризация линии 808 $см^{-1}$. Степень деполяризации $\varrho = 0{,}63 \pm 0{,}07$. Е. Москвитина

16797. **Исследование условий взрыва гидроперекиси кумила и спектр комбинационного рассеяния. Зимон, Йенцш, Менцель** (Untersuchungen am Cumylhydroperoxyd hinsichtlich Explosionsverhalten und Raman-Spektrum. Simon Arthur, Jentzsch Barbara, Menzel Ilse), Chem. Ber., 1957, **90**, № 6, 1023—1030 (нем.)

Исследовалась стабильность по отношению к механич. воздействиям и воспламенению гидроперекиси кумила (I) и смесей I с кумолом (II). Для 15 и 71,5% смесей, реагирующих наиболее эффективно, установлены границы взрыва на воздухе и в кислороде в интервале т-р 75—135°. Произведены измерения давления паров I и II; выделение газа начинается с 135°. Получены спектры комб. расс. I и II водн. р-ров щел. солей I и дейтерированного в гидроперекисной группе I. Спектр I отличается от спектра II наличием частот 3395 и 877 $см^{-1}$, соответствующих вал. кол. групп OH и O—O. Совпадение всех других частот дает основание сделать вывод, что колебания органич. части I слабо взаимодействуют с колебаниями группы O—O. И. Качкурова

16798. **Спектр комбинационного рассеяния циклопропана. Матаи, Шеперд, Уэлш** (The Raman spectrum of cyclopropane. Mathai P. M., Shepherd G. G., Welsh H. L.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 12B, 1448—1459 (англ.)

Получены спектры комб. расс. газообразного и жидкого циклопропана (I) на спектрографе с большой разрешающей способностью. Во вращательном спектре газообразного циклопропана измерены частоты линий от S (13) до S (34) и найдено $B_0 = 0{,}6697 \pm 0{,}0005$ $см^{-1}$; $D_J = 0{,}83 \cdot 10^{-6}$ $см^{-1}$. В колебательном спектре газообразного I вращательная структура не была разрешена, хотя максимумы во вращательных крыльях линий в ряде случаев разрешались. Сделано отнесение наблюденных линий в спектрах газообразного и жидкого I. Т. Бирштейн

16799. **Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры поглощения селеноуглерода. Трейбер, Йирер, Ренстрём, Альмин** (UV- und IR-absorption von Kohlenstoffdiselenid. Treiber E., Gierer J., Rehnström J., Almin K. E.), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 4, 752—753 (англ.)

Приведены ИК-спектры поглощения в области 700—2500 $см^{-1}$ CSe_2 (I), CS_2 (II) и УФ-спектры I, II и COS в области 20 000—50 000 $см^{-1}$. Отмечается, что УФ- и ИК-спектры I аналогичны соответствующим спектрам II и смещены в длинноволновую область. Полоса 1270 $см^{-1}$ (I) отнесена к вал. кол. группы C=Se. И. Качкурова

16800. **Колебательные спектры алкилпроизводных сернистой кислоты. Сообщение I. Спектры комбинационного рассеяния и ИК-спектры щелочных метансульфонатов. Зимон, Кригсман** (Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure. I. Mitteil. Raman- und IR-Spektren der Alkali-Methansulfonate. Simon Arthur, Kriegsmann Heinrich), Chem. Ber., 1956, **89**, № 7, 1718—1726 (нем.)

В связи с изучением таутомерии сернистой к-ты исследованы спектры комб. расс. водн. р-ров CH_3SO_3Li (I), CH_3SO_3Na (II) и CH_3SO_3K (III), метанольного р-ра I, твердых I—III (полученные при использовании металлич. интерференционного фильтра) и ИК-спектры

твердых I и III (спрессованных с KBr). Проведено отнесение частот к отдельным типам колебаний группы C_{3v} и обсуждено строение соединений. Отмечается, что катионы в водн. р-рах очень слабо влияют на спектр аниона $CH_3SO_3^-$. Из 11 активных колебаний частот аниона в спектре комб. расс. наблюдено 10. Отсутствие активных крутильных колебаний не позволяет предполагать существование пространственной группы C_3. Частоты колебаний I, растворенного в метаноле, благодаря ассоциации несколько снижены. Спектры комб. расс. твердых солей характеризуются заметным смещением частот, усилением влияния катиона и увеличением числа линий. Последнее может отчасти быть истолковано деформированием иона в кристаллич. решетке и связанным с этим нарушением симметрии и расщеплением вырожденных колебаний. Наблюдающееся отличие частот ИК-спектра и спектра комб. расс. связывается с некоторым взаимодействием солей с KBr как р-рителем. Увеличение числа колебательных частот в спектрах твердых солей в области 780—1050 *см*$^{-1}$ авторы объясняют несколькими причинами: 1) зависимостью числа возможных частот от числа молекул, связанных в одной решетке; 2) влиянием ориентации кристалла по отношению к падающему и рассеянному свету на положение линий или полос в области симметрич. колебаний; 3) возможным одновременным существованием двух вращательных изомеров иона $CH_3SO_3^-$, имеющих различные спектры и ответственных за дополнительные частоты в области симм. вал. кол. C — S и симм. вал. кол. SO.

Г. Батюков

16801. Инфракрасный спектр сероводорода в области 2,6 μ. Савидж, Эдуардс (Infrared spectrum of hydrogen sulfide in the 2,6-micron region. Savage Carleton M., Edwards T. Harvey), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 179—181 (англ.)

Измерен ИК-спектр H_2S в области 3730—4030 *см*$^{-1}$ при высоком разрешении с помощью вакуумного спектрометра с дифракционной решеткой. Наблюдаемое в этой области поглощение отнесено к двум перекрывающимся составным полосам: полосе типа *A* (0, 1, 1) при 3789,07 *см*$^{-1}$ и полосе типа *B* (1, 1, 0) при 3779,23 *см*$^{-1}$. Вычислены постоянные инерции для возбужденного состояния (в *см*$^{-1}$): для полосы (0, 1, 1) A^* 10,517, B^* 9,124, C^* 4,619 и полосы (1, 1, 0) A^* 10,595, B^* 8,985 и C^* 4,603.

Б. Головнер

16802. Инфракрасные спектры воды и тяжелой воды в конденсированных состояниях. Жигер, Харви (On the infrared absorption of water and heavy water in condensed states. Giguére Paul A., Harvey K. B.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 6, 798—808 (англ.)

Исследованы ИК-спектры тонких пленок H_2O и D_2O в области 2—30 μ при т-рах от +20 до —180°. В спектре жидкой H_2O интенсивная полоса поглощения, обусловленная крутильными колебаниями, имеет максимум при 710 *см*$^{-1}$. В спектре льда эта полоса смещается с 810 *см*$^{-1}$ при —15° и к 850 *см*$^{-1}$ при —170°. В спектрах D_2O имеет место обычное изотопное смещение. Показано, что тонкие пленки воды между пластинками из AgCl не закристаллизовываются вплоть до т-ры жидкого воздуха (приведены два идентичных спектра при т-рах +31 и —176°). Авторы полагают, что отсутствие кристаллизации объясняется охлаждением образцов значительно ниже т-ры, при которой скорость образования центров кристаллизации в переохлажд. воде максимальна.

В. Быховский

16803. Инфракрасные спектры пиррола в состоянии пара, жидкости и раствора. Мироне (Spettri ultrarossi del pirrolo allo stato di vapore, di liquido e di soluzione. Mirone Paolo), Gazz. chim. ital., **1956**, **86**, № 1-3, 165—177 (итал.)

Получены ИК-спектры в области 400—3500 *см*$^{-1}$ пиррола (I) в жидком и газообразном состояниях и в р-рах CCl_4 (II) и пиридина (III). Наблюденные частоты в спектре I отнесены к представлениям A_1, B_1, A_2 и B_2 группы D_{5h} и дано графич. изображение колебаний молекулы I. В спектре р-ра I в II интенсивность полосы ν CH 3133 *см*$^{-1}$ значительно уменьшается и наблюдается смещение полос ν NH 3410 к 3498 *см*$^{-1}$, а γ NH 561 *см*$^{-1}$ — к 503 *см*$^{-1}$. Предполагается, что в жидком I имеет место межмолекулярная водородная связь N — H... N, которая отсутствует в р-ре I в II. В спектре р-ра I в III изменяются главным образом частоты колебаний группы NH: ν NH 3410 *см*$^{-1}$, смещается к 3219 *см*$^{-1}$; γ NH 561 *см*$^{-1}$ к 599 *см*$^{-1}$; NH 1145 *см*$^{-1}$ к 1160 *см*$^{-1}$. Претерпевает также значительные изменения спектр III.

С. Самойлов

16804. Инфракрасные спектры поглощения некоторых галоидалканов в жидком и твердом состояниях и вопрос о числе и конфигурациях поворотных изомеров. Поздышев В. А., Пентин Ю. А., Татевский В. М., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 3, 211—220

Получены ИК-спектры $CH_2Cl—CH_2Cl$ (I), $CH_3—CH_2—CH_2Cl$ (II), $(CH_3)_2CH—CH_2Br$ (III), $CH_2Br—CHBr—CH_3$ (**IV**), $CH_2Br—CHBr—CH_2—CH_3$ (**V**), $(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2Br$ (**VI**) и $CH_2Br—CH_2—CH_2—CH_2Br$ (**VII**) в области 450—1500 *см*$^{-1}$ в жидком и кристаллич. состояниях. Спектры **I**, **II** и **VII** в кристаллич. состоянии значительно упрощаются, что объясняется устойчивостью в этом состоянии лишь одной формы молекул. Показано, что в случае **VII** эта форма имеет конфигурацию, обладающую зеркальноповоротной осью 2-го порядка (в случае I и II — *транс*-форма). В случае **III**, **IV**, **V** и **VI** значительного упрощения спектров в кристаллич. состоянии не наблюдалось. Обсуждаются возможные поворотноизомерные конфигурации изучавшихся молекул и вопрос об их устойчивости.

Ю. Пентин

16805. Характеристические инфракрасные полосы поглощения монозамещенных нафталинов в области 1650—2000 *см*$^{-1}$. Ои (The infrared characteristic absorption bands of monosubstituted naphtahlenes in the region of 1650—2000 cm^{-1}. Oi Naofumi), Pharmac. Bull., 1957, **5**, № 2, 155—157 (англ.)

Изучались ИК-спектры поглощения 10 монозамещ. нафталинов в области 1650—2000 *см*$^{-1}$. Получены типичные полосы поглощения для α- и β-замещенных. Приведенные кривые имеют более сложный характер, чем у монозамещ. бензола. Предполагается, что характеристич. полосы поглощения в области 1650—2000 *см*$^{-1}$ являются составными частотами неплоских деф. кол. группы CH.

О. Ульянова

16806. Характеристические инфракрасные полосы поглощения моно- и дизамещенных антрахинонов в области 650—900 *см*$^{-1}$. Ои (The infrared characteristic absorption bands of mono- and Di-substituted anthraquinones in the region of 650—900 cm.$^{-1}$ Oi Naofumi), Pharmac. Bull., 1957, **5**, № 2, 153—155 (англ.)

Изучались ИК-спектры 10 моно- и 23 дизамещ. антрахинонов (I) в области 650—900 *см*$^{-1}$. Исследование однозамещ. I показало наличие характеристич. полос поглощения в областях 820—840, 800—810, 730—740 и 700—710 *см*$^{-1}$. 2-замещ. I показывают полосы поглощения при 840—860 и 700—720 *см*$^{-1}$, 1,2-замещ. I — при 840—850 и 700—710 *см*$^{-1}$, 1,4-замещ. I — при 820—840 и 720—730 *см*$^{-1}$. У 1,5-замещ. I имеются полосы поглощения при 800—820 и 690—710 *см*$^{-1}$. Дигидроксизамещ. I не имеет полосы поглощения вблизи 810 *см*$^{-1}$, что, по-видимому, объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи между группой OH и

карбонильной группой I. Для 1,8-замещ. I имеются характеристич. полосы поглощения при 830—850 и 730—750 *см*$^{-1}$. О. Ульянова

16807. **Исследование инфракрасных спектров поглощения бензолкарбоновых кислот. Гонсалес-Санчес** (Espectros de absorción infrarroja de los ácidos bencenocarboxílicos. Gonzalez Sanchez Felipe), Combustibles, 1956, 16, № 85, 129—164 (исп.; рез. англ.)

Получены ИК-спектры в области 2—15 μ 12 возможных бензолкарбоновых к-т и их 4 гидратов. В спектрах безвод. к-т отсутствует полоса поглощения свободного гидроксила. Этот вопрос подробно обсуждается и даны возможные объяснения. Спектры гидратов указывают на наличие водородной связи между группой C=O карбоксила и гидратной водой. При образовании димерного цикла в спектре появляются 5 новых полос: ~ 2700—2500, 1700, 1400, 1250, 900 *см*$^{-1}$. Полоса 900 *см*$^{-1}$ исчезает в спектрах гидратов, что свидетельствует о димеризации через молекулы воды и позволяет отнести эту полосу к внеплоскостным деф. кол. O—H в цикле. Наблюдалось влияние природы заместителя на положение частот в области 700—800 *см*$^{-1}$, которые характерны для определенного типа бензольного замещения. Отмечается возможность идентификации к-т по их ИК-спектрам даже в микроколичествах. Б. Локшин

16808. **Инфракрасные спектры высших жирных кислот и их значение для проблемы монтановой кислоты. Фукс** (Die Infrarot—Spektren der höheren Fettsäuren und ihre Bedeutung für das Problem der Montansäure. Fuchs W.), Fette-Seifen-Anstrichmittel, 1956, 58, № 1, 3-7 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В ИК-спектрах четырех жирных к-т состава $C_{24}H_{48}O_2$, $C_{25}H_{50}O_2$, $C_{26}H_{52}O_2$ и $C_{20}H_{40}O_2$ в области 1150—1300 *см*$^{-1}$ обнаружена система полос поглощения, принадлежащая, по мнению автора, к деф. кол. групп CH_2 углеродной цепочки. Среднее расстояние между полосами этой системы оказалось линейной функцией числа углеродных атомов цепочки. Напр., у $C_{20}H_{40}O_2$ $\Delta\nu = 17,36$, у $C_{26}H_{52}O_2$ 13,40 *см*$^{-1}$. Этот факт дает возможность определять число атомов C в жирных к-тах более высокого мол. веса и в к-тах, выделяемых из горного воска. В работе описан синтез исследуемых к-т. Ю. Егоров

16809. **Инфракрасные спектры и таутомерия некоторых пиримидиновых нуклеозидов и нуклеотидов в растворе D_2O. Майлс** (Infrared spectra and tautomeric structure in D_2O solution of some pyrimidine nucleosides and nucleotides. Miles H. Todd), Biochim. et biophys. acta, 1956, 22, № 2, 247—253 (англ.)

Получены ИК-спектры в области 2—15 μ уридина (I), 3-метилуридина (II), 1-(β-D-глюкопиранозил)-2,4-пиримидиона (III), 1-(β-D-глюкопиранозил)-4-этокси-2-пиримидона (IV), динатриевой соли уридин-5′-монофосфата (V), тимидина (VI), цитидина (VII), натриевой соли цитидин-5′-монофосфата. Из аналогии спектров I и II делается вывод, что I в р-ре D_2O находится в дикетоформе. Полосы 5,92 и 6,05 μ отнесены к вал. кол. C = O в положении 2 и 4 соответственно. Такое же строение имеют уридиловая к-та, III и V в р-ре D_2O, IV присутствует в енольной форме, а VI находится в ней частично. Таутомерное равновесие цитидиновой к-ты и VII смещено в сторону аминоформы. И. Качкурова

16810. **Связь между инфракрасными спектрами и структурой стероидов, содержащих кетонную группу в положениях 22, 23 и 24. Сообщение II. Область 1800—1650 *см*$^{-1}$. Реджани, Казу, Кароти** (Correlazione fra spettri infrarossi e struttura di steroidi con funzione chetonica in 22, 23 e 24. Nota II. Zona 1800—1650 cm^{-1}. Reggiani Mario, Casu Benito, Caroti Gino), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 12, 1293—1304 (итал.)

Изучены ИК-спектры р-ров в CCl_4 стероидов, содержащих CO в положениях 22, 23 и 24: а) ряда холестана 3β-оксихолестанонов-22, -23 и -24, холестандионов-3,22 и -3,23, 3β-окси-Δ^5-холестенонов-23 и -24, Δ^4-холестендионов-3,23 и 3,24; б) ряда метилхолана: 3α-окси- и -ацетоксинорхоланонов-22, 3α-окси- и ацетоксихоланонов-23, 3α-окси- и ацетоксиамохоланонов-24; в) 3α-окси-22-фенил-*бис*-норхоланона-22, 3α-ацетокси-22-фенил-*бис*-норхоланона-23, 3α-окси-23-фенилнорхоланона-23, 3α-окси-24-фенилхоланона-24 и 24-фенилхоландиона-3,24. Приведены ν (CO) и отдельные кривые поглощения. Каждому из рядов а — в соответствуют определенные границы значений ν(CO), что можно использовать для целей отождествления. Значения ν(CO) постепенно увеличиваются в каждом ряду с удалением группы CO от стероидного ядра, приближаясь к значениям для простых кетонов. Интегральная интенсивность поглощения исследованных в-в заметно выше, чем кетонов, имеющих CO в цикле, и близка к интенсивности стероидов с группой CO в положении 20. Значения интенсивности незначительно возрастают от ряда а к в, сохраняя одинаковый порядок величины для CO в одинаковом положении во всех трех рядах. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 29599. А. Сергеев

16811. **Закономерности в инфракрасных спектрах молекулярных комплексов пикриновой кислоты. Кросс, Фассел** (Regularities in the infrared spectra of picric acid molecular complexes. Kross Robert D., Fassel Velmer A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 38—41 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в (нуйоле) 40 комплексных соединений, содержащих пикриновую к-ту (I). Установлено, что асимм. вал. кол. нитрогрупп 1525 *см*$^{-1}$ и внеплоскостные деф. кол. C—H 783 *см*$^{-1}$ I чувствительны к образованию комплексов. Исследованные соединения разбиты на 3 группы. В комплексах I с мезитиленом, флуореном, инденом, фенантреном, тетралином, нафталином, антраценом и гексаметилбензолом, составляющих первую группу, наблюдается одна широкая полоса поглощения нитрогрупп с частотой большей, чем в I, а частота деф. кол. C—H понижена по сравнению с I. Все эти соединения образуют комплексы π—π. В спектрах I с анизолом, анилином, фенетолом, *n*-йоданилином, β-нафтиламином, β-нафтолом, β-нафтилэтиловым эфиром, α-нафтилметиловым эфиром, β-метилнафталином, амино-2-дибензофураном, β-нафтилметиловым эфиром и гваяколом (2-я группа) наблюдаются 2 полосы поглощения асимм. вал. кол. нитрогрупп. Частота одной полосы поглощения больше, чем в I, а другой значительно ниже; полоса поглощения деф. кол. C—H находится также, как и у I. Появление 2-й полосы поглощения связано с существованием углеводородной группы с донором электронов (OH, CH_3, NH_2 и т. п.). Интенсивность поглощения увеличивается в порядке: CH_3, OCH_3, OH, NH_2. В этой группе помимо π—π-переходов наблюдается локализованное межмолекулярное взаимодействие. В 3-ей группе комплексов I с α-бензилпирролином, стрихнином, пиридином, α-(*n*-толил)-пирролином, атропином, β-пиколиламином, дихлор-4,7-хинолином, хлор-7-(N-морфолин)-4-хинолином, α-(*n*-толил)-пирролидином, пиперидином, α-этилпирролином, α-(*n*-хлорфенил)-тетрагидропиридином, α-фенилпирролином, никотином, β-(*n*-толил)-тетрагидропиридином, тетраметилпиразином и N-(*n*-толил)-пирролидином имеются 2 полосы поглощения нитрогрупп при 1525 *см*$^{-1}$ (как I) и более слабая 1545 *см*$^{-1}$. Частоты

2*

деф. кол. С—Н выше, чем в I. Характерно для 3-ей группы образование сильно локализованных π—π-комплексов. Переход зарядов имеет место между несвязанной орбитой атома N гетероцикла и свободной орбитой одной из нитрогрупп. Е. Покровский

16812. К феноменологической теории парамагнитной релаксации в параллельных полях. Белоусова Н. К., Шапошников И. Г., Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, 1(7), 238—242 (рез. англ.)

Развитая одним из авторов (Ж. эксперим. и теор. физики, 1948, 18, 533) феноменологич. теория парамагнитной релаксации в параллельных полях, в которой учитывалось наличие как спин-решеточной, так и спин-спиновой релаксации в изотропных непроводящих парамагнетиках в конденсированном состоянии, обобщена в двух отношениях. Во-первых, в прежней работе учитывалось только то изменение магнитного момента системы, которое имеет место под влиянием взаимодействий в спин-системе из-за отсутствия в ней внутреннего равновесия. Теперь учитывается также изменение магнитного момента системы, вызванное влиянием решетки. Такого рода изменения могут оказаться важными в тех случаях, когда время спин-решеточной релаксации короче времени релаксации, обязанной внутренним взаимодействиям в спин-системе, что имеет место, напр., в гидратированных солях редкоземельных элементов. Во-вторых, в прежней теории теплообмен между решеткой и спин-системой описывался одним членом, пропорциональным разности т-р решетки и спин-системы. Теперь учитывается также теплообмен, связанный с изменением магнитного момента системы под влиянием спин-решеточного взаимодействия. Что такой механизм переноса тепла существует, видно из того, что воздействие решетки на спин-систему изменяет как т-ру, так и магнитный момент системы; между тем, энергия системы зависит от обеих этих величин. С учетом указанных эффектов выполнен расчет комплексной восприимчивости λ системы. К. Валиев

16813. Поправка на конечность амплитуды магнитной модуляции при изучении формы линий парамагнитного и ядерного резонанса. Спрай (Correction for the finite magnetic modulation amplitude in paramagnetic and nuclear magnetic resonance lines. Spry W. J.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 6, 660—662 (англ.)

Описан общий метод введения поправки на конечность амплитуды магнитной модуляции при анализах формы линий парамагнитного и ядерного резонанса. Метод состоит в определении для данного детектирующего устройства подходящей «искажающей» функции. После того, как такая функция найдена для любых линий, можно применить способ Стокса (Stokes A. R., Proc. Phys. Soc. 1948, 61, 382) для численного расчета истинной формы линий по экспериментально наблюдаемой. Резюме автора

16814. Поперечное время релаксации электронного парамагнитного резонанса для дифенилпикрилгидразила в интервале 1,5—300° К. Ван-Гервен, Ван-Иттербек, Де-Волф (Le temps de relaxation transversale de la résonance paramagnétique électronique du diphénylpicrylhydrazyl entre 1,5 °K et 300 °K. Van Gerven L., Van Itterbeek A., De Wolf E.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 7, 417—421 (франц.)

Производились измерения полуширины резонансной линии на полувысоте δ для двух порошковых образцов различного изготовления. Резонанс наблюдался на частоте 18 *Мгц* в поле H_0 6,5 *гс* при отношении сигнал/шум, равном 200. Значения τ_2 вычислялись на основании ф-лы $\tau_2 = 4\gamma\delta$, где τ_2 — поперечное время релаксации. При т-рах 292; 62; 1,5° τ_2 10^8 сек. равно соответственно 6,45; 3,64; 2,04. При не очень низких т-рах форма резонансной кривой всегда лоренцова, что, по мнению авторов, обусловлено обменными взаимодействиями между парамагнитными ионами. Абс. значение δ зависит несколько от способа изготовления образца, но характер температурной зависимости от этого не зависит.

16815. Ширина линии парамагнитного резонанса в растворах ионов переходных групп. Мак-Гарви (Line widths in the paramagnetic resonance of transition ions in solution. McGarvey Bruce R.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1232—1237 (англ.)

Измерена ширина линии электронного резонанса ионов группы железа в жидких р-рах. Полученные результаты объясняются при помощи механизма уширения линии, рассмотренного Мак-Коннеллом (РЖХим, 1957, 36881): считается, что релаксационные переходы между спиновыми подуровнями энергии, ответственные за ширину линии, возникают, в основном вследствие диффузного вращения магнитного иона вместе с довольно устойчивой оболочкой из молекул р-рителя. В некоторых случаях возможно влияние на ширину линии релаксации, происходящей через механизм, аналогичный механизму в твердых кристаллах. Опыты для иона проделаны в р-рах ацетилацетонатов меди в диоксане; в этом случае, по мнению автора, главную роль в релаксации играет вращательный механизм. Получены ф-лы, определяющие время релаксации для ионов со спином $S > 1/2$, имеющих дополнительное электрич. расщепление спиновых подуровней в отсутствие магнитного поля. Расчет проведен для иона Cr^{3+} и ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} в *S*-состоянии. Из расчета следует, что $1/T_1 \sim D^2$, $1/T_2{}^{12} \sim D^2 th^{-1}(2\tau_c/T_2')$, где D — константа электрич. расщепления спиновых подуровней, τ_c — время корреляции диффузного вращения комплекса. С помощью этих ф-л удается вычислить близкие к наблюдавшимся значения ширины линии в случае иона Cr^{3+}. Однако для иона Mn^{2+} вычисленное и измеренное значения ширины линии сильно отличаются. В ряде случаев (р-ры $NiCl_2$, Fe^{2+}, Co^{2+} в воде, а также в р-рах Ti(3+), V(4+), Mn(6+)) резонанс не удается наблюдать из-за очень большой ширины линии. К. Валиев

16816. Электронный парамагнитный резонанс в некоторых хромароматических соединениях сандвичевого строения. Цветков Ю. Д., Воеводский В. В., Разуваев Г. А., Сорокин Ю. В., Домрачев Г. А., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 1, 118—121

На частоте ~9000 *Мгц* изучены спектры электронного парамагнитного резонанса следующих соединений сандвичевой структуры: $Cr(C_6H_6)_2J$ (I), $Cr(C_6H_5—C_6H_5)_2J$ (II), $Cr(C_6H_5—C_6H_5)_2OC_6H_5$ (III). Статич. магнитная восприимчивость этих соединений соответствует одному неспаренному электрону (НЭ), что показывает ковалентный характер связей между металлич. ионом и аддендами. Наблюдавшаяся в поликристаллах I и II линия была резко асимметрична, по-видимому, из-за анизотропии *g*-фактора; в поликристалле III асимметрия отсутствует. *g*-Факторы и полуширина линии для поликристаллов I, II и III соответственно равны: $g = 1{,}975 \pm 0{,}001$; $1{,}987 \pm 0{,}001$; $1{,}993 \pm 0{,}007$; $\Delta H = 38, 28, 26$ (±2) *э*. При растворении в воде и органич. р-рителях асимметрия линий исчезает, и ширина линии и *g*-факторы всех линий одинаковы: $g = 1{,}984 \pm 0{,}001$; $\Delta H = 17 \pm 2$ *э*. В р-рах II и III обнаружена сверхтонкая структура линий. Так, в р-ре III при конц-ии 10^{-2} *М* линия состоит по крайней мере из 7 компонент, отделенных одна от другой ин-

тервалом 3,5 ± 0,2 *э*. В р-ре I сверхтонкая структура отсутствует; однако сужение линии при замене Н на D в ароматич. кольцах показывает наличие неразрешенной сверхтонкой структуры. Наличие в спектре водородной сверхтонкой структуры свидетельствует, что НЭ имеет отличную от нуля плотность вероятности на ароматич. аддендах. Если считать НЭ локализованным на ароматич. аддендах, сверхтонкие расщепления должны быть аналогичны с наблюдавшимися в ароматич. свободных радикалах. Допуская локализацию НЭ у иона Cr, также можно объяснить величину наблюдавшихся расщеплений. По-видимому, истинная картина распределения плотности НЭ представляет собой наложение этих крайних случаев.

К. Валиев

16817. Парамагнитный резонанс продуктов реакции свободного радикала 3-*n*-нитрофенилметила и кислорода. Схиммел, Хейнекен (Paramagnetic resonance of the reactionproducts of the free radical tri-*p*-nitrophenylmethyl and oxygen. Schimmel F. M., Heineken F. W.), Physica, 1957, **23**, № 8, 781—784 (англ.)

Наблюдался парамагнитный резонанс свободного радикала 3-*n*-нитрофенилметила на частоте 9000 *Мгц*. При наполнении резонансной полости с образцом воздухом можно было наблюдать еще один максимум поглощения. Дано возможное объяснение и предложены пути исследования этого явления. Резюме авторов

16818. Ядерный магнитный резонанс в CoF_2 и FeF_2. Бейкер, Хейс (Nuclear magnetic resonance in CoF_2 and FeF_2. Baker J. M., Hayes W.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 3, 603—604 (англ.)

Произведены измерения сдвига частоты ядерного резонанса для F^{19} в монокристаллах CoF_2 и FeF_2. Резонанс наблюдался при т-рах 300 и 195° К для FeF_2 и 300 и 90° К для CoF_2. В антиферромагнитном состоянии (при 20° К для CoF_2 и 90° К для FeF_2) резонанс не обнаруживается. Так же как и в случае MnF_2 (РЖХим, 1957, 33780), сдвиг резонансной частоты значительно превосходит ожидаемый обычный парамагнитный эффект. Полученные результаты сравниваются с данными по сверхтонкой структуре парамагнитного электронного резонанса ионов Fe^{2+} и Co^{2+} в кристалле ZnF_2, полученных Тинккэмом (РЖХим, 1957, 47106, 62890). Сравнение производится на основании расчета, произведенного Блини (РЖХим, 1957, 76440). Наблюдается удовлетворительное согласие для FeF_2 и худшее для CoF_2. В последнем случае интерпретация данных значительно осложняется сильным влиянием орбитального момента иона Co^{2+}.

А. Боровик-Романов

16819. I. Использование рефрактометрии для количественной характеристики трансвлияния. Бацанов С. С., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2018—2024

Обсуждается вопрос о применении рефрактометрии для колич. характеристики взаимного влияния атомов во внутренней сфере комплексных соединений. Показано, что разность атомных и ионных рефракций атомов-аддендов увеличивается симбатно их способности к *транс*-влиянию (ТВ). При этом оказалось, что адденды, способные к солевой изомерии, обладают различной *транс*-активностью в зависимости от того с какой стороны они присоединяются к центральному атому комплекса. Для колич. характеристики ТВ использовано также сравнение координатных рефракций соединений 2- и 4-валентной платины и 3-валентного кобальта. Определены абс. величины атомов при наличии и в отсутствие ТВ. Изменения рефракций атомов в результате ТВ имеют порядок атомных рефракций и по направлению совпадают с рядом ТВ. Абс. величины рефракций атомов, подвергнувшихся ТВ, позволяют сделать некоторые выводы о специфике ТВ.

С. Бацанов

16820. Рефрактометрическое определение строения силикатов. Бокий Г. Б., Бацанов С. С., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, **86**, № 4, 421—431

Описано использование рефрактометрич. метода (РМ) для определения координационных чисел (КЧ) и структурных ф-л силикатов. Поскольку при повышении КЧ мол. рефракция закономерно уменьшается, сравнением эксперим. рефракций с теоретически вычисленными значениями для предположений о КЧ-4 и -6, можно установить принадлежность данного минерала к типу силикатов алюминия или алюмосиликатов. Сопоставление результатов РМ исследования с данными рентгеноструктурного анализа показало достаточную надежность нового метода. В некоторых случаях с помощью РМ впервые определены структуры минералов. Путем обработки литературных данных получены значения рефракций кислородных ионов, а также *м*- и *о*-кремневых радикалов для случая соединения с различными катионами. Используя эти значения, можно рассчитать рефракции различных окси- и гидроксисиликатов для различных структурных ф-л, т. е. для различных структурных мотивов и путем сравнения с эксперим. данными определить структуру данного минерала.

С. Бацанов

16821. Об атомной поляризации *цис-транс*-изомерных диамминовых соединений платины. Якшин М. М., Езучевская В. М., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 555—568

Приведены дисперсия показателей преломления, плотности и диэлектрич. константы 24 диамминовых соединений 2- и 4-валентной Pt. Вычислены значения атомной P_a и электронной P_e поляризаций этих соединений, а также коэф. отношения полной поляризации P к P_e. Приведенные данные показывают, что диэлектрич. проницаемости *цис*-изомеров выше, чем у *транс*-изомеров. Аналогичным свойством обладают P_a, P_e и P / P_e, причем наиболее чувствительной является P_a. Уменьшение P_a при переходе от *цис*- к *транс*-изомерам достигает 20—28%. Отмечается, что при замене хлора на бром и йод происходит уменьшение отношения P_a / P_e, а замещение галогена на нитрогруппу ведет к повышению этого отношения. Необычно высокие значения коэф. ионности у дигидроксосоединений объясняются сильно полярным характером связей О—Н. В работе вычислены также значения 20 координатных рефракций для соединений 2- и 4-валентной Pt.

С. Бацанов

16822. Поляризуемость молекул. Определение анизотропии молекул растворенных веществ по рассеянию света растворами. Ле-Февр, Рао (Molecular polarisability. The determination of molecular anisotropy of solutes from scattering of light by solutions. Le Fèvre R. J. W., Rao B. Purnachandra B.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3644—3648 (англ.)

Для определения анизотропии поляризуемости молекул бензола (I), нафталина (II), фенантрена (III), CS_2 (IV), хлороформа (V) и ацетона (VI) исследована деполяризация света, рассеянного их р-рами в CCl_4. Анизотропии поляризуемости δ_∞^2 определялись экстраполяцией эксперим. данных к бесконечному разбавлению. Полученные результаты ($\delta_\infty^2 \cdot 10^3$): I 32,8; II 80,9; III 79,4; IV 137,9; V 17,5; VI 25,6 — сопоставлены с литературными значениями δ^2, измеренными в жидком ($\delta^2_{(жидк)}$) и газообразном ($\delta^2_{газ}$) состояниях $\delta^2_{(жидк)} \cdot 10^3$: I 36,0; IV 145; V 18,6; VI 25,4; $\delta^2_{(газ} \cdot 10^3$: I 79,2; IV 221; V 30,6; VI 27,3. Таким образом δ^2_∞ близко к $\delta^2_{(жидк.)}$, но, в отличие от последнего, его определение не тре-

бует знания сжимаемости исследованного в-ва и пригодно не только для жидких, но и для твердых в-в. Показано (на примере I—III), что при вычислении главных поляризуемостей молекулы из мол. константы Керра, определенной в р-ре, надо пользоваться не $\delta^2_{(газ.)}$, а δ^2_{∞}. Для I, II и V значения δ^2 вычислены исходя из опубликованных авторами ранее значений главных поляризуемостей их молекул (полученных без использования данных по деполяризации рассеянного света). Результаты (соответственно 33,1; 79,5 и $17{,}0 \cdot 10^{-3}$) очень хорошо совпадают с эксперим. значениями δ^2_{∞}.

О. Птицын

16823. Связь между дипольными моментами и уравнением Гамметта. Бек (A relationship between dipole moments and the Hammett equation. Beek L. K. H. van), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 8, 729—732 (англ.)

Предложена ф-ла, связывающая постоянную σ Гамметта с дипольными моментами *n*- и *м*-замещ. $C_6H_4 \cdot XY$: $\lg(\mu/\mu_0) = \varkappa\sigma$, где μ — дипольный момент соединения C_6H_5XY, μ_0 — дипольный момент соединения C_6H_5Y, ϰ — константа. Правильность ур-ния подтверждается линейной зависимостью lg μ и σ для ряда соединений, у которых Y — NH_2, Cl и NO_2. Для соединений с небольшим μ, с X — COOH, $COOC_2H_5$, CHO и CN и с одинаковыми X и Y, точки разбросаны, что объясняется недостаточной точностью определения σ, стерич. препятствиями и влиянием р-рителя.

М. Луферова

16824. Дипольные моменты бромистого алюминия и йодистого алюминия в бензоле. Турки, Ризк (Dipole moments of aluminum bromide and aluminum iodide in benzene. Tourky A. R., Rizk H. A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1255—1256 (англ.)

Дипольные моменты (μ в *D*) для бромистого алюминия (I) и йодистого алюминия (II) определены двумя методами: из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности и из температурной зависимости общей поляризации, измеренной при 25, 40 и 50°. μ для I соответственно равны 5,14 и 5,07 *D*, а для II 2,48 и 2,27 *D*. Более низкие значения, полученные по второму методу, объясняются уменьшением диэлектрич. проницаемости р-рителя при повышении т-ры. Общая поляризация I и II уменьшается с увеличением конц-ии и т-ры из-за увеличения ассоциации с ростом конц-ии и уменьшения ориентационной поляризации с ростом т-ры.

М. Луферова

16825. Дипольные моменты α,ω-дизамещенных алканов. Кетелар, Мёрс (Dipole moments of α,ω-disubstituted alkanes. Ketelaar J. A. A., Meurs N. Van), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 5, 437—479 (англ.)

Определены дипольные моменты в жидкой фазе с применением различных методов расчета для членов трех рядов α,ω-дизамещ. алканов. Измерения произведены для дибромалканов, гликолей и этиловых эфиров дикарбоновых к-т. В ряду найденных моментов дибромидов наблюдается альтернирование температурного эффекта для первых членов ряда. В остальных рядах (за исключением оксалатов) не наблюдается какого-либо определенного температурного эффекта.

Резюме авторов

16826. Исследования в ряду бензтропилия. V. Дипольные моменты 2,3-бензтропонов, 4,5-бензтропонов и 2,7-замещенных 4,5-бензтропонов. Гёйман, Шмид, Хейльброннер (Untersuchungen in der Benztropylium-Reihe. V. Die Dipolmomente des 2,3-Benztropons, des 4,5-Benztropons und 2,7-disubstituierter 4,5-Benztropone. Gäumann T., Schmid R. W., Heilbronner E.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 1985—1993 (нем.; рез. англ.)

Определены дипольные моменты (μ, в *D* — первая цифра) при различных конц-иях (в весовых частях — цифры в скобках) и в различных р-рителях для 2,3-(I), 4,5- (II), 2,7-диметил-4,5- (III), 2,7-пентаметилен-4,5-(IV), 2,7-додекаметилен-4,5-(VI)-бензтропонов. I 3,61 (0,007—0,027) в C_6H_6; II 4,70 (0,006—0,02) в C_6H_6; III 3,84 (0,010—0,060), 3,74 (0,004—0,030), 3,66 (0,004—0,010) в C_6H_6; 3,54 (0,007—0,022) в C_6H_{12}; 3,21 (0,005—0,034) в CCl_4; IV 3,09 (0,007—0,062) в C_6H_6; V 3,46 (0,005—0,065), 3,49 (0,001—0,003) в C_6H_6; 3,23 (0,001—0,005) в C_6H_{12}. Авторы считают, что различие в μ для I и II связано с их отличным друг от друга пространственным строением. Значительно больший μ группы CH_3 в III (0,78—0,80 *D*) по сравнению с обычным его значением (0,37 *D*) объясняется, по мнению авторов, сверхсопряжением группы CH_3 с бензтропилиевой системой. Замена группы CH_3 в III на группу C_6H_5 почти не сказывается на величине μ. Большее значение μ у V по сравнению с IV объясняется, по-видимому, некопланарным строением IV. Об этом же свидетельствует наличие низкого значения экзальтации рефракции для IV по сравнению с I, II, III и V. Часть IV см. РЖХим, 1957, 36808.

Г. Карцев

16827. Вращательный магнитный момент Li^6F и Li^7F. Расселл (Rotational magnetic moments of Li^6F and Li^7F. Russell Allan M.), Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 1100 (англ.)

Методом мол. пучков при помощи спектрометра, в котором используется электрич. резонанс, определены вращательные магнитные моменты: $(\mu_i / I)_{Li^6F} = 0{,}0818$ и $(\mu_j / I)_{Li^7F} = 0{,}0642\ \mu_{яд}$. Полученные величины удовлетворительно совпадают с теоретическими, рассчитанными на основании модели ионных пар с введением поправок.

Н. Померанцев

16828. Исследование магнитных свойств солей Cu(2+). I. Аномальный парамагнетизм и δ-связи в кристаллогидрате и безводном ацетате двухвалентной меди. Фиггис, Мартин (Magnetic studies with copper(II) salts. Part I. Anomalous paramagnetism and δ-bonding in anhydrous and hydrated copper (II) acetates. Figgis B. N., Martin R. L.), J. Chem Soc., 1956, Oct., 3837—3846 (англ.)

Исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости $Cu(CH_3COO)_2$ и $Cu(CH_3COO)_2H_2O$ в области т-р 90—400° К. Полученные результаты указывают на наличие максимума (T_c) на кривой χ/T при т-рах соответственно 270 и 250° К. Исходя из предположения, что аномальный характер зависимости восприимчивости ацетата меди от т-ры обусловлен взаимодействием неспаренных электронов соседних атомов Cu, авторы вычислили обменную энергию взаимодействия, получив значения 302 и 286 $см^{-1}$. Последняя величина, а также найденные значения *g* (2,17 и 2,13) находятся в согласии с данными по исследованию парамагнитного резонанса в $Cu(CH_3COO)_2H_2O$. Предполагается, что между атомами Cu в ячейке кристалла, расположенными на расстоянии 2,64 А, образуется слабая ковалентная δ-связь $[S(d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}) = 0{,}003]$. Несмотря на малую прочность этой связи, она оказывается достаточной для спаривания электронов при абс. нуле. При повышении т-ры осуществляются переходы системы взаимодействующих атомов Cu в триплетное состояние и восприимчивость растет до некоторого максим. значения при T_c, выше которой наблюдается спад восприимчивости. По предварительным данным, такие же явления наблюдаются при исследовании солей Cu других к-т жирного ряда. Высказано предположение, что аномальные магнитные свойства ацетата хрома

(против ожидания диамагнитного) также объясняется наличием слабых δ-, π, и δ-связей, между холостыми электронами атомов Cr, приводящих к спариванию их спинов. В. Алексанян

16829. **Магнитная восприимчивость расплавленных комплексных соединений 2-валентного никеля. Саккони, Чини, Маджо** (The magnetic susceptibility of molten nickel (II) complexes. Sacconi Luigi, Cini Renato, Maggio Francesco), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3933 (англ.)

Методом Гуи измерены магнитные восприимчивости соединений, начиная от *бис*-N-этил до *бис*-N-амилсалицилальдимин Ni в расплавленном состоянии и в р-ре дибутилфталата в интервале 80—200°. В твердом состоянии эти соединения диамагнитны, в расплавленном и в р-рах — парамагнитны с моментами от 0,8 до 1,15 μ_B. Кривые зависимости магнитных моментов от т-ры для расплавленных соединений и в р-рах имеют минимум. Диамагнетизм является специфич. свойством только твердого состояния. Предположение о появлении парамагнетизма вследствие диссоциации комплекса в расплавленном состоянии измерениями электропроводности не подтверждается. Механизм перехода от диамагнетизма к парамагнетизму один и тот же для р-ров и для расплавленных солей. М. Луферова

16830. **Теплоемкость и магнитная восприимчивость моногидрата сернокислой тетрамминмеди от 1,3 до 24° К. Фриц, Пинч** (Heat capacity and magnetic susceptibility of copper (II) tetrammine sulfate monohydrate from 1.3 to 24° K. Fritz J. J., Pinch H. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3644—3646 (англ.)

Для выяснения вопроса о взаимодействии между ионами меди в сернокислой тетрамминмеди (I) измерены ее теплоемкость в интервале 1,3—23,68° К и магнитная восприимчивость в интервале 1,2—20,2° К. При повышении т-ры от 1,355 до 2,910° К теплоемкость (в *кал/град моль*) растет от 0,405 до 0,732, при дальнейшем повышении до 6,99° К — падает до 0,551 и снова растет до 4,49 при увеличении т-ры до 23,68° К. Магнитная восприимчивость близка к постоянной между 1 и 4° К, показывая незначительный максимум ~4° К. Максимум теплоемкости при 3° К очевидно возникает вследствие магнитного перехода. Обсуждена возможность рассмотрения состояния I при низкой т-ре (1—6° К), как «триплетного» состояния пар с общим спином, равным 1, и с тремя уровнями магнитной энергии. Структура кристалла I показывает, что ионы меди образуют зигзагообразные цепи, параллельные (100) плоскости кристалла и связанные с молекулами воды: $Cu(NH_3)_4...H_2O...Cu(NH_3)_4...H_2O...$ Теплоемкость между 10 и 20° К не показывает резкого повышения, характерного для теплоемкости при изменениях в решетке, между 12—24° К наблюдается почти линейная зависимость. Значения теплоемкости и магнитной восприимчивости I ниже 20° К указывают на сильное взаимодействие между ионами меди. Это взаимодействие может быть обменом или результатом изменения структуры кристалла при низкой т-ре. Авторы пытаются объяснить полученные данные обменом между двумя ионами меди, считая, что обменное взаимодействие усиливается присутствием молекул аммиака. М. Луферова

16831. **Диамагнитные восприимчивости азопроизводных 2-нафтола. Мацунага** (Diamagnetic susceptibilities of azo-derivatives of 2-naphthol. Matsunaga Yoshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 4, 429—430 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1957, 18191, 56824) измерена мол. магнитная восприимчивость ($\chi_M \cdot 10^6$) соединений: 1-фенилазо-2-нафтол (I) 137,6; 1-*о*-толилазо-2-нафтол (II) 148,7; 1-*п*-толилазо-2-нафтол (III) 157,6; 1-*о*-метоксифенилазо-2-нафтол (IV) 163,6; 1-*о*-хлорфенилазо-2-нафтол (V) 161,0; 1-*п*-хлорфенилазо-2-нафтол (VI) 161,4; 1-*м*-нитрофенилазо-2-нафтол (VII) 142,0; 1-*п*-нитрофенилазо-2-нафтол (VIII) 141,7. χ_M для I, II, VII и VIII совпадают с рассчитанными для азофенольной структуры в твердом состоянии, для III, IV, V и VI — со значениями, рассчитанными для хинонгидразонной структуры. Структура соединений зависит от природы и положения заместителей. Соединения с группами CH_3O—, CH_3— и Cl в орто- и пара-положениях имеют азофенольную структуру; CH_3-группа в орто-положении не так эффективна, как в пара-положении. М. Луферова

16832. **Атомные и структурные реохоры. Шукла** (Atomatic and structural rheochors. Shukla R. P.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 2, 150—151 (англ.)

С целью систематизации и унификации данных по атомным и структурным реохорам (Bhagwat и др., J. Indian Chem. Soc., 1944, 21, 30; Subnis и др., J. Indian Chem., Soc., 1946, 26, 534) автор вычислил с применением формулы, предложенной ранее (Newton Friend, Nature, 1942, 148, 432), ряд атомных и структурных реохоров (для H, C, O, Cl, S, N, двойной связи и 6-членного кольца) исходя из реохоров этилового эфира, изопропилового эфира, бутилового эфира, ацетона, метилизобутилкетона, метиламилкетона, бензола, бутиламина, меркаптоэтанола, трихлорэтана. Д. В.

16833. **Одновременные переходы в жидких смесях. Кетелар, Хоге** (Simultaneous transitions in liquid mixtures. Ketelaar J. A. A., Hooge F. N.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 6, 529—545 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1956, 15340, 24873) было показано, что ИК-спектры смесей двух в-в в некоторых случаях имеют полосы $\nu_A \pm \nu_B$, где ν_A и ν_B —частоты основных колебаний компонент A и B. В данной работе исследованы ИК-спектры 20 бинарных смесей (в 18 из них одним из компонентов является CS_2). Детально исследовано влияние т-ры и состава смеси на интенсивность полос одновременных переходов 1807 и 1204 $см^{-1}$ в смеси $CS_2 + Br_2$. Показано, что рассмотрение этого перехода как результата возникновения «комплекса соударения» или как результата взаимодействия одной молекулы со всеми окружающими ее молекулами ведет к приблизительно одинаковой ошибке при вычислении положения максимума и интенсивности полосы в зависимости от состава смеси. Б. Г.

16834. **Взаимодействие кислот по Льюису с ароматическими углеводородами и основаниями. Часть XVI. Ассоциация хлоранила с метилбензолами в циклогексане. Фостер, Хаммик, Парсонс** (Interaction of lewis acids with aromatic hydrocarbons and bases. Part XVI. The association of chloranil with methylbenzenes in cyclohexane. Foster R., Hammick D. Ll., Parsons B. N.), J. Chem. Soc., 1956, March. 555—558 (англ.)

Исследовано влияние степени метилирования бензольного кольца на устойчивость комплексов хлоранила (I) с бензолом (II), толуолом (III), *м*-ксилолом (IV), мезитиленом (V), дуролом (VI), пентаметилбензолом (VII), гексаметилбензолом (VIII) и гексаэтилбензолом (IX) в р-ре циклогексана. Определения производились колориметрически по методу, описанному ранее (сообщение XV, РЖХим, 1958, 539). Найдены значения константы ассоциации (*л/моль*), свободной энергии образования комплексов ΔG (*ккал/моль*) и значения волнового числа центра полосы переноса заряда (ν, $см^{-1}$) комплексов I с II 0,56; +340; 28900; III 1,7; —310; 27 400; IV 2,9; —613; 25 600; V 5,9; —1030; 24 500; VI 10,4; —1360; 22 100; VII 16,5; —1630; 21 000; VIII 28,9; —1960; 19 800; IX 1,3; —152; —. Результаты показывают, что свободная энергия взаимодействия I с ме-

тилбензолами линейно зависит от энергии ионизации метилбензолов уменьшаясь с ее возрастанием. Низкое значение ΔG IX объясняется стерич. затруднениями, ν линейно увеличивается с ростом потенциала ионизации метилбензолов. А. Золотаревский

16835. Исследование водородной связи спектроскопическими методами. Малышев В. И., Успехи физ. наук, 1957, 63, № 2, 323—353

Обзор. Библ. 43 назв.

16836. Исследования образования водородной связи. Часть V. Комплексообразующие свойства эфиров и их отношение к адсорбционным свойствам ацетата целлюлозы и других полимеров. Аршид, Гайлс, Джейн (Studies in hydrogen-bond formation. Part V. Complexforming properties of esters, and their relation to the adsorption properties of cellulose acetate and other polymers. Arshid F. M., Giles C. H., Jain S. K.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1272—1277 (англ.)

Исследовалось образование комплексных соединений (КС) в процессе адсорбции на хитине (I), ацетате целлюлозы (II), полиэтиленгликольтерефталате (терилене) (III) и других полимерах в водн. и неводн. р-рителях. В качестве модельных в-в были использованы: для I N-ацетилглюкозамин (IV), для II соединения, содержащие группу CH_3CO, для III диметилтерефталат и дибензоат этиленгликоля. Изучены комплексы с различными соединениями, содержащими C=O, OH, NH_2, а также с некоторыми сульфоновыми и сульфаниловыми к-тами, пиридином, азобензолом. Исследования проводились с помощью методов измерения диэлектрич. проницаемости ε, показателя преломления n и ИК-спектров поглощения. Установлено, что IV дает комплексы за счет протонодонорного взаимодействия ацетамидных групп; в неводн. р-рителях IV образует комплексы также и за счет OH-групп. Моноацетаты в основном при наличии подвижного водорода взаимодействуют с электронодонорными соединениями за счет образования «водородного мостика». В диацетатах, имеющих CH_3CO-группы при соседних атомах углерода, в КС участвует лишь одна из этих групп из-за образования клешневидных колец; при более удаленном расположении групп CH_3CO в КС участвуют обе функциональные группы. Часть IV, см. РЖХим, 1957, 76451. Г. Карцев

16837 К. Элементарная волновая механика и ее применение к квантовой химии. Хейтлер (Zarys mechaniki kwantowej z zastosowaniem do chemii kwantowej. Heitler W. Tłum z ang. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1957, 232 s., il., 18 zł) (польск.)

См. также: Структура молекул: органич. 16877, 16949. Теория твердого состояния 16921. Спектры 16902, 16905, 16925, 17161, 17168, 17350, 17351, 17357, 17506, 17522, 17898. Дипольн. моменты и диэлектрич. св-ва 17283. Магнитные св-ва 16739, 16740, 16919, 16920, 16991. Межмол. взаимодействие и водородная связь 16870, 16871. Приборы для исслед. строения молекул 17679

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

16838. О некоторых исследованиях степени беспорядка в решетке йодида серебра. Сообщение II. Неупорядоченность у β-AgJ. Лизер (Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung. II. Mitt.: Die Fehlordnung im β-AgJ. Lieser K. H.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **9**, № 3—4, 216—227 **(нем.)**

Структуру разных модификаций AgJ можно описать как плотную упаковку куб. или гексагон. ионов J^-. В упорядоченной решетке ионы Ag занимают тетраэдрич. промежутки одного из двух сортов. При этом возможны нарушения дальнего порядка двух родов: 1) ионы Ag занимают тетраэдрич. промежутки 2-го сорта; 2) ионы Ag занимают октаэдрич. промежутки. В развитие результатов сообщения I (РЖХим, 1957, 10989) сообщается, что наблюдаемые аномалии теплоемкости и коэф. теплового расширения у β-AgJ могут быть объяснены появлением неупорядоченности типа 2. Б. Пинес

16839. Политипия йодистого кадмия и ее связь с винтовыми дислокациями. II. Объяснение образования политипных форм йодистого кадмия. Митчелл (Polytypism of cadmium iodide and its relationship to screw dislocations II. Explanation of the formation of polytypes of cadmium iodide. Mitchell Richard S.), Z. Kristallogr., 1957, 108, № 5—6, 341—358 (англ.; рез. нем.)

Показано, что теория дислокаций может объяснить образование до сих пор известных политипных форм кристаллов CdJ_2. Найдено, что все структурные политипные формы ряда «22...11» могут быть выведены при спиральном росте из единичных неинтегральных винтовых дислокаций высотой в несколько $c/2$ в идеальной структуре типа 4H. Таким образом могут быть получены политипные формы 2H, 4H, 6H, 10H, 14H, что подтверждается эксперим. данными. Все другие политипные формы, не предусмотренные этой серией, могут быть объяснены присутствием двух или нескольких взаимодействующих дислокаций, а также аномальным положением отдельных ионов на растущей поверхности кристалла. Таким путем следует ожидать образования политипных форм серий 22... 1111, 22...33 и 22...2123. Рассматривается механизм образования дислокаций и причины, которые, влияя на образование порождающей дислокации, вызывают появление различных политипных форм (примеси, т-ра, скорость кристаллизации, присутствие посторонних кристаллов и др.). Приводятся примеры в-в, обнаруживающих политипию (графит, карборунд). Указывается, что у ряда соединений нельзя ожидать появления политипных форм из-за особенностей их структуры. Часть I см. РЖХим, 1957, 47149. В. Франк-Каменецкий

16840. Теория связи структурных амплитуд и методы прямого анализа структуры кристаллов. Китайгородский А. И., Кристаллография, 1957, **2**, № 3, 352—357

Отмечается, что неправильное понимание закона преимущественной положительности структурного произведения вызывает различные оценки его практич. применимости. Дано обоснование вывода этого закона из условия положительности детерминанта связи с использованием представления единичных структурных амплитуд в виде косинуса углов между n-мерными векторами. Приведена ф-ла вероятности положительного знака структурного произведения. Обсуждены возможности применения закона для прямого анализа структур. Т. Тархова

16841. Графический метод расчета $|F|^2$ и $|F|$ из эквинаклонных вейссенбергограмм. Бустрём (A graphical method for the calculation of $|F|^2$ and $|F|$ from equi-inclination Weissenberg photographs. Boström Kurt), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 7, 477—479 (англ.)

Предложен метод построения номограммы для расчета $|F|^2$ по данным эквинаклонных вейссенбергограмм. Метод является упрощением графич. способов расчета $|F|^2$, предложенных ранее (Lu C.-S., Rev. Scient. Instrum., 1943, **14**, 331; Cochran W., J. Scient. Instrum., 1948, **25**, 253). На осях координат отклады-

ваются значения I и ξ и проводится кривая, соответствующая $|F|^2=1$; искомые значения $|F|^2$ считаются с помощью линейки, на которой нанесена шкала $|F|^2$. Шкалы I и $|F|^2$ — логарифмические. Аналогично могут находиться значения $|F|$. П. Зоркий

16842. **Метод исследования частей кристалла при помощи проникающего характеристического рентгеновского излучения. Ланг** (A method for the examination of crystal sections using penetrating characteristic X radiation. Lang A. R.), Acta metallurgica, 1957, 5, № 7, 358—364 (англ.; рез. франц., нем.)

Предложен метод исследования «рентгеновской топографии» кристаллов (К). Рентгеновские лучи, расходящиеся от фокуса малых размеров, проходят сквозь исследуемый К, который ориентирован таким образом, что направление падающего пучка составляет брегговский угол с одной из плоскостей кристалла, расположенной под большим углом к облучаемой поверхности. Во всех случаях, кроме осколков алмаза высокого качества, распределение почернения пятен неоднородно по интенсивности, на основании чего можно судить о внутренней структуре К. Границы макромозаики приводят к разбивке изображения на несколько частей. Использование характеристич. излучения позволяет разделить эффекты изменения ориентировки решетки и изменения отражающей способности. Применялась острофокусная рентгеновская трубка, причем на излучении Ag-K_α оказалось возможным исследовать образцы из монокристаллов Al толщиной до 6 *мм*. Возможно также применение стандартных рентгеновских трубок с Mo-анодом. Получены рентгенограммы, позволяющие построить трехмерную модель расположения дефектов в К. Л. М.

16843. **Трехмерные подвижные модели молекул. Ли** (Three-dimensional flexible molecular models. Lee Frederick S.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 485 (англ.)

Предложен быстрый и недорогой метод изготовления трехмерных моделей кристаллич. структур из шариков, которые изготовляются из полистиролового пенопласта и надеваются на твердые металлич. стержни. Последние втыкаются в основание из моделирующей глины с добавками масла, покрытое тонкой Al-фольгой. Шары можно красить и склеивать друг с другом. Отмечаются преимущества этого метода перед другими. Н. Смирнова

16844. **О поправках к измеренным значениям интегральной интенсивности брегговских интерференционных максимумов, обусловленных тепловым диффузным рассеянием. Нильссон** (On the corrections of the measured integrated Bragg reflections due to thermal diffuse scattering. Nilsson Nanny), Arkiv fys., 1957, 12, № 3, 247—257 (англ.)

Дано развитие расчетов Уоллера (Waller I. Dissertation, Uppsala, 1925) и колич. определение интенсивности диффузного теплового рассеяния в направлении главных (брегговских) максимумов с учетом ширины щелей и углов поворота применительно к эксперим. условиям измерений на каменной соли и сильвине в работах Джеймса и Бриндли (James R. W., Brindley G. W., Proc. Roy. Soc., 1928, **A121**, 155) и Ринингера (Renninger M. Acta crystallogr., 1952, **5**, 711). Показано, что поправка, обусловленная диффузным рассеянием, может составить до 30% интенсивности главных максимумов и что пренебрегать ею нельзя. Практически диффузное расстояние меняет интегральную интенсивность в отношении, характеризуемом множителем $\exp(\mathrm{const}\,\sin^2\vartheta/\lambda^2)$, где ϑ — угол Брегга и λ — длина волны рентгеновских лучей. Автор считает, что этим объясняется соответствие между расчетной и эксперим. интенсивностью рентгеновских рефлексов при введении такого множителя. Б. Пинес

16845. **Прецизионное определение размеров элементарной ячейки с помощью обратной съемки в рентгенгониометре Вейссенберга. Хербштейн** (Precision determination of cell dimensions by the back-reflexion Weissenberg method. Herbstein F. H.), Nature, 1957, 180, № 4580, 291—292 (англ.)

Небольшое изменение конструкции деталей (коллиматора, держателя пленки и др.) камеры Вейссенберга, описанной ранее (Бургер М. Рентгеновская кристаллография. М., Изд-во ин. лит., 1948), позволяет использовать камеру для получения как прямых, так и обратных рентгенограмм. Обратная съемка применялась для точного определения параметров решетки ромбич. и монокл. кристаллов. Б. Пинес

16846. **Подсчет фактора поглощения для цилиндрического образца, облученного узким пучком. Скертчли** (Calculation of the macro absorption factor for a cylindrical specimer irradiated with a fine beam. Skertchly A. R. B.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 8, 535 (англ.)

Предложен способ подсчета фактора поглощения для образцов с диаметром $2R>2r$, где $2r$ — ширина первичного пучка (направленного перпендикулярно оси образца). Численно фактор находится графич. интегрированием. Приводится график найденных указанным путем значений фактора в случае $R=5r$ в зависимости от угла для $\mu R=1$ и $\mu R=2$, где μ — коэф. поглощения рентгеновских лучей в образце (график дан для меридиональных и экваториальных рефлексов). Б. Пинес

16847. **Аналитическое определение факторов прохождения в монокристаллах. Часть I. Монокристаллы с постоянным квадратным или прямоугольным сечением и повышенной абсорбционной способностью. Карадзоло, Мамми** (Determinazione analitica dei fattori di trasmissione nei monocristalli. Nota I. Monocristalli a sezione quadrata o rettangolare costante e ad elevato potere assorbente. Carazzolo Gianalvise, Mammi Mario), Ricerca scient., 1956, 26, № 11, 3342—3351 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Разработан аналитич. метод для поправки на поглощение рентгеновских лучей; представлены соответствующие графики. Указывается, что применение этого метода дает возможность оценить коэф. прохождения в монокристаллах любого поперечного сечения с большой точностью и быстротой. Используются отражения экваториальных вейссенбергограмм от монокристаллов с высокой или средней поглощающей способностью, имеющих призматич. форму, квадратное или прямоугольное основание и грани, параллельные оси вращения. Резюме авторов

16848. **Анизотропное рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами в графите. Аулейтнер, Лефельд** (Anisotropic small-angle scattering of X-rays in graphite. Auleytner J., Lefeld M.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 3, 291—294, XXIV (англ.; рез. русск.)

Показано, что рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами в спрессованных образцах порошкообразного графита, имеющих определенную ориентацию кристаллитов, анизотропное. Учитывая размеры областей, отличающихся электронной плотностью, можно сделать вывод, что рассеяние под малыми углами обусловлено не зернами графита, а порами, находящимися в этих зернах. По резюме авторов

16849. **Параметры решетки инертных элементов. Чисман, Сон** (The lattice constants of the inert elements. Cheesman G. H., Soane C. M.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 7, 700—702 (англ.)

Дано краткое описание аппаратуры для рентгенографич. исследования (метод порошка) инертных элементов в твердом состоянии. Определены параметры

решетки Kr и Xe в (kX): Xe при 58°K *a* 6,185, при 77,4°K 6,206, при 88,9°K 6,216, Kr при 58°K 5,710, при 68°K 5,734.
Л. Милькова

16850. К теории фаз переменного состава со структурой цинковой обманки (об исследовании возможной области гомогенности соединений типа $A^{III}B^{V}$) **Ормонт Б. Ф., Горюнова Н. А., Агеева И. Н., Федорова Н. Н.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21,** № 1, 133—140

Обсуждается возможность возникновения фаз переменного состава в случае соединений $A^{III}B^{V}$. Исследованы соединения GaAs, InAs, InSb, а также сплавы, компоненты которых брались в соотношениях 2 : 1; 1,5 : 1; 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2; описан синтез этих соединений. Параметр решетки GaAs (5,6533 ± 0,001A) определен в камере диам. 143 *мм* асимметричной укладкой пленки. От образца к образцу наблюдались заметные колебания параметра, несколько превышающие точность метода. Поэтому впредь до повышения точности определения не менее чем до ±0,0002 А вопрос о существовании области гомогенности GaAs авторы считают открытым.
И. Агеева

16851. Выделения в сплавах золото-платина. **Тидема, Бауман, Бюргерс** (Precipitation in gold-platinum alloys. Tiedema T. J., Bouman J., Burgers W. G.), Acta metallurgica, 1957, **5,** № 6, 310—321 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное и металлографич. исследование Au-Pt-сплавов, содержащих 10, 40 и 80% Pt, в виде поликристаллич. образцов и монокристаллов сплава с 20% Pt. Одновременно измерялась микротвердость сплавов на различных стадиях выделения. Сплавы подвергались отжигу при различных т-рах с выдержками до 33 суток. На ранних стадиях процесса выделения на рентгенограммах, кроме нормальных отражений, наблюдаются экстрапятна с асимметричным распределением интенсивности. Проведено теоретич. рассмотрение процесса искажения решетки при выделении и предложена модель отклонений атомов из идеальных положений в решетке, являющаяся модификацией модели Харгривса (Hargreaves M. E., Acta crystallogr., 1951, **4,** 301). Предложена общая теория возникновения боковых полос на рентгенограммах вследствие периодич. искажений кристаллич. решетки. Проведено теоретич. рассмотрение распределения интенсивности по обе стороны дебаевской линии на рентгенограмме поликристалла. Предложенная модель имеет ряд неизвестных параметров, которые могут быть получены на основе анализа рентгенограмм. Проведено сравнение ранее опубликованных моделей периодич. искажений кристаллич. решетки, возникающих в процессе выделения новой фазы, с моделью, предложенной авторами.
Л. М.

16852. Относительно упорядочения в системе Ni — Cr. **Робертс, Суэйлин** (Concerning an order-disorder transition in the Ni — Cr system. Roberts B. W., Swalin R. A.), J. Metals, 1957, **9,** № 7, Sec. 2, 845—846 (англ.)

Проведена нейтронографич. и дилатометрич. проверка возможности упорядочения сплава Ni_3C, предполагаемого на основании эксперим. измерения электросопротивления и уд. теплоемкости сплава при ~ 479° С. Образцы получались сплавлением карбонила Ni и электролитич. Cr (28 ат.%) в виде стержней диам. 25 *мм.* После выплавки они гомогенизировались при 1250°С в течение 7 дней. Образец для нейтронографич. исследования отжигался при 501°С 7 дней, после чего его т-ра снижалась до 479°С, и он выдерживался еще ⩾24 дня. Нейтронограммы получены при комнатной т-ре и при 4,2° K. Из анализа интенсивности рефлексов установлено отсутствие упорядочения как дальнего, так и ближнего порядка. Дилатометрич. исследованием образцов, прошедших различную термообработку, не обнаружено никаких эффектов при ~ 479° С. На этом основании аномалии электропроводности и уд. теплоемкости, обнаруженные ранее, относятся предположительно к явлениям малого ближнего упорядочения.
Р. Озеров

16853. Рентгенографическое исследование σ-фазы в системах Re — Cr, Ru — Cr, Os — Cr. **Уотерстрат, Каспер** (X-ray diffraction study of the sigma phase in the systems Re — Cr, Ru — Cr, and Os — Cr. Waterstrat R. M., Kasper J. S.), J. Metals, 1957, **9,** № 7, Sec. 2, 872—873 (англ.)

Рентгенографически исследовано образование σ-фазы в сплавах Cr с Ru, Re и Os. Сплавы изготовлялись методом порошковой металлургии из весьма чистых исходных материалов, спекались в атмосфере H_2 при 1200—1600° в течение 0,5—24 час. и от т-ры спекания охлаждались в воде. Установлено, что в системах Cr — Ru и Cr — Os соединения $RuCr_2$ и $OsCr_2$ имеют решетку σ-фазы с параметрами *a* 9,068, *c* 4,704 А и 9,107, 4,696 А соответственно. В системе Cr — Re σ-фазе отвечает соединение Re_2Cr с параметрами *a* 9,290, *c* 4,831 А. В первых двух системах существуют также соединения $RuCr_3$ и $OsCr_3$ со структурой β-W.
П. Б.

16854. Кристаллическая структура висмутидов тория. **Ферро** (The crystal structures of thorium bismuthides. Ferro Riccardo), Acta crystallogr., 1957, **10,** № 7, 476—477 (англ.)

Рентгенографически (метод порошка, излучение Cu-K_α) исследована диаграмма состояния системы Th — Bi. Образцы получены непосредственным сплавлением в вакууме. Обнаружены соединения Th_3Bi_4 (I) и $ThBi_2$ (II); существуют, по-видимому, еще две фазы примерного состава ThBi. Последние не принадлежат ни к типу NaCl, ни к типу CsCl. Все сплавы пирофорные. Ни Bi, ни промежуточные фазы не образуют заметных твердых р-ров с Th. I относится к структурному типу Th_3P_4: *a* 9,559A, ρ 11,65, *x* 1/12. Th—8Bi 3,32. II *a* 4,492, *c* 9,298A, *c/a* 3,070, ρ 11,50, тип *C* 38 (Cu_2Sb), $z_{Bi_{(2)}}$ 0,63, z_{Th} 0,28, Th — $4Bi_{(1)}$ 3,44, Th — 1 $Bi_{(2)}$ 3,28, Th — $4Bi_{(2)}$ 3,29, наименьшее $Bi_{(1)}$ — $4Bi_{(1)}$ 3,18.
Н. Смирнова

16855. Кристаллическая структура нитрида иттрия. **Кемптер, Крикорян, Мак-Гуайр** (The crystal structure of yttrium nitride. Kempter Charles P., Krikorian N. H., McGuire Joseph C.), J. Phys. Chem., 1957, **61,** № 9, 1237—1238 (англ.)

Проведено рентгенографич. (метод порошка, дифрактометр Норелко, λCu) исследование YN, полученного в результате взаимодействия YH_2 с N_2 при 900°. Кристаллы YN кубические, *a* 4,877 ± 0,006 А при 23°, (изм.) 5,60, *Z* = 4, ф. гр. *Fm3m;* структурный тип NaCl. Т. пл. ⩾ 2670°.
Л. Школьникова

16856. Рентгеновские свойства пластически деформированного кристалла LiF. **Беркс, Сил** (X-ray properties of plastically deformed LiF. Birks L. S., Seal R. T.), J. Appl. Phys., 1957, **28,** № 5, 541—543 (англ.)

Плоские монокристаллы LiF пластически деформированы тремя методами: шлифовкой, закалкой и изгибом. Показано, что при больших длинах волн рентгеновских лучей (~ 1,5 А) интенсивность дифракционного пика увеличивается при любой из указанных деформаций в ~ 4 раза, для коротких длин волн (~ 0,7 А) наблюдается увеличение интенсивности в 4, 7 и 10 раз в случае шлифовки, закалки и изгиба соответственно.
Из резюме авторов

16857. К структурам некоторых фторидов типа рутила: MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2 и ZnF_2. **Баур** (Zur Struktur einiger Fluoride des Rutiltyps: MnF_2, FeF_2, CoF_2,

NiF_2 und ZnF_2. Baur Werner H.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 12, 349 (нем.)

Рентгенографически (на монокристаллах) уточнялись значения параметра x атомов F в структурах MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2 и ZnF_2, равного соответственно 0,305; 0,300; 0,306; 0,302; 0,303 (все ±0,002). Более точное определение x оказалось невозможным из-за высокого температурного фактора атомов F. Приведены значения межатомных расстояний и углов между связями. Л. Ковба

16858. **Кристаллическая структура и межатомные связи во фторидах двух- и трехвалентного хрома.** Джэк, Мейтленд (The crystal structures and interatomic bonding of chromous and chromic fluorides. Jack K. H., Maitland R.), Proc. Chem. Soc., 1957, Aug., 232 (англ.)

Определены кристаллич. структуры CrF_2 (I) и CrF_3 (II). У I ячейка монокл., a 4,732 ± 0,002; b 4,718 ± ± 0,002; c 3,505 ± 0,002 А; β 96,52° ± 0,05°; $Z = 2$; ф. гр. $P2_1/c$. I изоструктурен с CuF_2 (РЖХим, 1957, 59984); вокруг Cr имеются октаэдры из 6F с тремя типами связей (расстояния 2,43; 2,01 и 1,98 А), с общими вершинами. Авторы объясняют искажение правильной октаэдрич. симметрии с позиций теории кристаллич. поля тем, что 4 короткие связи образованы за счет пустых орбит $d_{x^2-y^2}\ sp^2$, а орбита d_{z^2}, занятая неспаренным электроном и ориентированная в направлении остальных двух связей, вызывает сильное отталкивание и удлинение связей. II имеет структуру VF_3. Ячейка ромбоэдрич., a 5,2643 ± 0,0003А; α 56,563° ± 0,005, $Z = 2$; ф. гр. $R\bar{3}c$. Каждый атом Cr окружен 6 атомами F на одинаковых расстояниях (1,90 А). М. Дяткина

16859. **Кристаллическая структура $Cs_3Cr_2Cl_9$.** Вессел, Эйдо (The crystal structure of $Cs_3Cr_2Cl_9$. Wessel G. J., Ijdo D. J. W.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 466—468 (англ.)

Рентгенографически (методы колебания и рентгенгониометра, λ Cu и λ Mo) исследована структура $Cs_3Cr_2Cl_9$ (I), гексагон. игольчатые кристаллы которого получены возгонкой смеси двух хлоридов (в пропорции 3 : 2) в запаянной кварцевой трубке. Параметры решетки: a 7,22, c 17,9 А, ρ (изм.) 3,36, $Z = 2$, ф. гр. $P6_3/mmc$. Положение атомов найдено из геометрич. соображений и анализом интенсивностей отражений. Координаты определены по проекциям Фурье (010). Координаты атомов: $Cs_{(1)}$ в 2 (b), $Cs_{(2)}$ в 4 (f), $z = 0,077$; Cr в 4(f), $z = 0,837$; $Cl_{(1)}$ в 6 (h) $x = 0,508$; $Cl_{(2)}$ в 12 (k) $x = 0,824$ и $z = 0,092$. С учетом температурного фактора величина $R = 0,151$. Межатомные расстояния (в А): $Cr - Cl_{(1)}$ 2,52, $Cr - Cl_{(2)}$ 2,34, $Cr - Cr$ 3,12, $Cl_{(1)} - Cl_{(1)}$ 3,43, $Cl_{(2)} - Cl_{(2)}$ 3,40, $Cs_{(1)} - Cl_{(1)}$ 3,61, $Cs_{(1)} - Cl_{(2)}$ 3,59, $Cs_{(2)} - Cl_{(1)}$ 3,68, $Cs_{(2)} - Cl_{(2)}$ 3,62, 3,63. Атомы Cl и Cs образуют плотную 6-слойную упаковку с тремя атомами Cl и одним атомом Cs в слое. Атомы Cr октаэдрически окружены атомами Cl. Структура I близка к $K_3W_2Cl_9$ (II) (Brosset C., Arkiv kemi, 1935; A12, № 4), но в отличие от нее атомы Cr в I сдвинуты (расстояние W — W очень мало) к внешним слоям Cl_3 группы Cr_2Cl_9. Для I $\mu = 3,82$, что соответствует 3 неспаренным d-электронам и конфигурации Cr d^2sp^3. В группе W_2Cl_9 слои атомов Cl повернуты так, что верхний и нижний треугольники Cl_3 образуют угол в 37°30′. Для I этот угол равен 60°. Порошкограммы соединений $Cs_3V_2Cl_9$ (II) и $Cs_3Ti_2Cl_9$ (III) показали, что они изоморфны I. Параметры решеток: II a 7,24, c 17,94; III 7,32, 17,97. Т. Полынова

16860. **Изучение кинетики и механизма старения гидроокисей металлов. I. Рентгенографическое исследование гидроокиси индия.** Чалый В. П., Роженко С. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2007—2013

Исследовано влияние т-ры, времени и других факторов на скорость процесса старения гидроокиси In. Протекание процесса старения во времени регистрировалось рентгенографически. Установлено, что старение представляет собой процесс собирательной рекристаллизации (увеличения частиц), а не дегидратации $In(OH)_3$. Процесс старения ускоряется с повышением т-ры. П. Крипякевич

16861. **Кристаллические структуры гидратов NaOH. III. Кристаллическая структура $NaOH \cdot H_2O$.** Вундерлих (Structures cristallines des hydrates de la soude. III. La structure cristalline de $NaOH \cdot H_2O$. Wunderlich J. A.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 462—463 (франц.)

Монокристаллы $NaOH \cdot H_2O$ получены медленным охлаждением р-ра, содержащего 74,3—50,8% NaOH. Рентгенографич. исследование кристаллов проведено при —100°: a 6,21, b 11,72, c 6,05А, ρ (изм) 1,75, $Z = 8$, ф. гр. $Pcab$. Координаты тяжелых атомов (Na,O) определены по трем сечениям Харкера и проекции Паттерсона: Na x 0,136, y 0,053, z 0,214; $O_{(1)}$ 0,123, 0,383, 0,956; $O_{(2)}$ 0,040, 0,126, 0,858. Структура построена из слоев, перпендикулярных оси b. Миним. расстояния между слоями 3,11А (слабые водородные связи). Сильные водородные связи в слое соответствуют расстояниям 2,64 и 2,66А. Координационный полиэдр Na — слегка искаженный тетраэдр ($Na - O_{(1)}$ 2,30А, $Na - O_{(2)}$ 2,35, 2,39А и 2,41А). Атом $O_{(2)}$ находится в центре искаженного октаэдра (в вершинах 3 атома Na и 3 атома $O_{(1)}$). Атом $O_{(1)}$ располагается в центре основания неправильной тригон. пирамиды, образованной атомом Na и тремя атомами $O_{(2)}$. Часть II см. РЖХим, 1958, 3623. Т. Хоцянова

16862. **Новые соединения типа K_2NiF_4.** Радлсден, Поппер (New compounds of the K_2NiF_4 type. Ruddlesden S. N., Popper P.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 8, 538—539 (англ.)

Проведено рентгенографич. (метод порошка) исследование кристаллич. структуры соединений типа A_2BO_4: Sr_2TiO_4 (I), Ca_2MnO_4 (II) и $SrLaAlO_4$ (III). Соединения получены совместным прокаливанием соответствующих окислов или карбонатов. Кристаллы тетрагон. с параметрами решетки: I a 3,88, c 12,60 А; II 3,67, 12,08; III 3,75, 12,5. В III атомы Sr и La статистически распределены в положениях A кристаллич. решетки. Подтверждено, что соединения принадлежат к структурному типу K_2NiF_4 (РЖХим, 1956, 28271). Значения фактора $t = r_{\widetilde{A}} + r_0/\sqrt{2}(r_{\widetilde{B}} + r_0)$ для этих соединений находятся в интервале 0,95—0,985. Л. Ш.

61863. **Рентгенографическое исследование твердых растворов алюмоферритов кальция.** Бойкова А. И., Порай-Кошиц Е. А., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 5, 1125—1134

Рентгенограммы алюмоферритов Ca (АФ) получались на ионизационной рентгеновской установке УРС-50-И. Полностью проиндицированы все линии твердых р-ров АФ, рассчитаны межплоскостные расстояния и определены параметры решетки АФ, содержавших 12—42 вес.% Fe_2O_3. Твердые р-ры АФ, содержащие 17—22% Fe_2O_3, существуют только в присутствии алюминатов Ca. Образцы становятся полностью однофазными при содержании в них $\sim 22\%$ Fe_2O_3. Подтверждены и уточнены результаты проведенного ранее кристаллооптич. исследования твердых р-ров АФ в системе $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ (РЖХим, 1956, 42615). В. Нешпор

16864. **Изоморфизм гидрата фосфата стронция и гидроксилапатита $3Sr_3P_2O_8 \cdot Ba(OH)_2$.** Брассер

(Isomorphisme du phosphate tristroncique hydraté et de l'hydroxylapatite $3Sr_3P_2O_8 \cdot Ba(OH)_2$. Brasseur H.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, **80**, № 4—6, 194—198 (франц.)

Рентгенографически (метод порошка, $\lambda Cu\text{-}K_\alpha$), термогравиметрически и путем хим. анализа проведено сравнительное изучение кристаллов гидрата фосфата стронция (I) (РЖХим, 1958, 3626) и гидроксилапатита состава $3Sr_3P_2O_8 \cdot Ba(OH)_2$ (II). Сходство порошкограммы и близость параметров решетки I и II указывают на изоструктурность этих кристаллов. Найдено, что кристаллы I и II, кроме того, изоморфны. Отмечается, что II, в отличие от I, очень устойчиво и дает ту же порошкограмму после нагревания до 800°. П. З.

16865. **Кристаллические структуры солей Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Атодзи, Ричардсон, Рандл** (On the crystal structures of the magnus salts, $Pt(NH_3)_4PtCl_4$. Atoji Masao, Richardson James W., Rundle R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3017—3020 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование солей Магнуса — зеленой (I) и розовой (II). Кристаллы I тетрагон.; a 9,03, c 6,49 A, $Z = 2$, ф. гр. $P4/mnc$. Положение всех атомов (кроме H) найдено построением рядов $F^2(hk0)$ и $F^2(hk1)$ и уточнено по разностным проекциям Фурье: Pt в 000 и 001/2; Cl x 0,0563, y 0,2528, z 0, N 0,5627; 0,7197; 0. Плоские ионы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$ расположены друг над другом вдоль оси c, расстояния равны Pt — Pt(c/2) 3,25; Pt — Cl 2,34; Pt — N 2,06A. Последние 2 расстояния близки к суммам ковалентных радиусов (2,31 и 2,02 A). Водородной связи NH...Cl, по-видимому, нет, что согласуется с найденными авторами неизмененными частотами NH в ИК-спектре. Малое расстояние Pt — Pt указывает на наличие взаимодействия между атомами металла разных ионов в согласии с данными по дихроизму (Yamada S. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1579) за счет образования дополнительных октаэдрич. связей. Этим взаимодействием обусловлен, по мнению авторов, цвет соли. В случае II были получены только порошкограммы и на кривых радиального распределения найдены такие же пики для расстояний Pt — Cl, но не обнаружено короткого расстояния Pt — Pt, а имеется только пик при $\sim$5,6 A. Цвет этой соли обусловлен, по мнению авторов, ионами $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. Стабильной формой является I за счет взаимодействия металл — металл. Соль II возникает при случайных нуклеациях. М. Дяткина

16866. **О некоторых соединениях, изоморфных эвлитину. Дюриф** (Sur quelques composés isomorphes de l'eulytine. Durif André), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 23, 2815—2817 (франц.)

Рентгенографически (метод порошка) изучены продукты замещения Si в эвлитине (I) на Ge, P, V, As, S и Cr; электростатич. равновесие сохранялось благодаря частичному или полному замещению Bi^{3+} на Pb^{2+}. Исследовались кристаллы $Bi_4(GeO_4)_3$ (II), $Pb_4(SO_4)(PO_4)_2$ (III), $Pb_4(CrO_4)(PO_4)_2$ (IV), а также $Pb_3(XO_4)_2 \cdot BiYO_4$, где X и Y — соответственно P, P (V), V, V (VI), As, As (VII), P, V (VIII), P, As (IX), V, P (X), V, As (XI), As, P (XII) и As, V (XIII). Последние 6 в-в являются твердыми р-рами V, VI и VIII. Найдено, что все эти в-ва имеют структуру I и образуют с ним твердые р-ры. Параметры куб. решетки: II a 10,527 A, ρ 7,049; III 10,443, 6,466; IV 10,514, 6,444; V 10,364, 6,615; VI 10,733, 6,276; VII 10,668, 6,781; VIII 10,479, 6,516; IX 10,470, 6,668; X 10,609, 6,389; XI 10,716, 6,437; XII 10,578, 6,711; XIII 10,692, 6,606. Заместить Si в I на W и Mo не удалось. Авторы считают, что замещение группировки SiO_4 на XO_4 возможно в тех случаях, когда XO_4 представляет собой правильный тетраэдр. П. Зоркий

16867. **Некоторые соображения по поводу минералогической формулы сепиолита. Мартин-Вивальди, Кано-Руис** (Algunas consideraciones acerca de la formula mineralogica de la sepiolita. Martín-Vivaldi J. L., Cano-Ruiz J.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, **B52**, № 7-8, 499—508 (исп.; рез. англ.)

Кривые дегидратации сепиолита (I) показали, что I содержит 2 вида структурной воды. При потере 1 молекулы гигроскопич. воды видоизменяется первоначальное энергетич. состояние молекул H_2O в I. При этом на каждую $^1/_2$ ячейки минерала приходятся 2 ед. некомпенсированного электростатич. заряда. К этим выводам авторы приходят на основании хим. анализа, изучения дегидратации в вакууме и регидратации и на основании рентгеноструктурных данных. В. Мухин

16868. **Порошкограммы и параметры плагиоклазов. I. Na-плагиоклазы. Смит** (The powder patterns and lattice parameters of plagioclase felspars. I. The soda-rich plagioclase. Smith J. V.), Mineral Mag., 1956, **31**, № 232, 47—68 (англ.)

Приводятся результаты рентгеновского исследования синтетич. высокотемпературных (I) и природных низкотемпературных (II) плагиоклазов методами порошка и дифрактометра (метод порошка) с Г.—М. счетчиком. Увеличение содержание Ca вызывает изменения в угловых параметрах решетки: незначительные в I ($\beta \sim 0,2°$) и значительные в II ($\gamma \sim 2°$). Нагревание или увеличение содержания Ca в II приводит к сближению его параметров решетки с параметрами I. Указывается, что для определения состава плагиоклазов в области An_0 — An_{50} может быть применен только дифрактометр, имеющий большую разрешающую способность. Н. Пиневич

16869. **Порошкограммы нескольких органических соединений. Леннокс** (X-ray powder diffraction patterns of some organic compounds. Lennox D. H.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1433—1435 (англ.)

Приведены значения I и d линий порошкограмм сульфамеразина, сульфапиридина, сульфатиазола Na, алдрина, γ-хлордана, динатрийэтилен-*бис*-дитиокарбамата, этилентиомочевины, этилентиураммоносульфида, тетраметилтиураммоносульфида, тетраметилтиурамдисульфида. В. Г.

16870. **Раздвоенная водородная связь и структура хлоргидрата циклосерина. Донохью** (Bifurcated hydrogen bonds and the structure of cycloserine hydrochloride. Donohue Jerry), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 5, 383—384 (англ.)

Приведены соображения об образовании водородных связей (ВС) в структуре хлоргидрата циклосерина (РЖХим, 1957, 65562), где предполагалось наличие раздвоенной ВС между молекулами цикломерина. Автор считает образование такой ВС в данном случае маловероятным, так как для атомов NH...O получается большое отклонение от линейности, что несовместимо с понятием ВС. Укороченное расстояние O...O 2,92 A не указывает на образование раздвоенной ВС, но соответствует обычному взаимодействию Ван-дер-Ваальса. Наличие коротких расстояний N...Cl (3,15; 3,18 и 3,23A) также не означает существования ВС между ними. Е. Шугам

16871. **Следующее приближение кристаллической структуры хлоргидрата циклосерина. Терли, Пепинский** (Further refinement of the crystal structure of cycloserine hydrochloride. Turley J. W., Pepinsky R.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 7, 480—481 (англ.)

Первое приближение структуры (РЖХим, 1957, 65562) уточнялось с помощью метода наименьших квадратов. Шесть циклов расчета проведены на ма-

шине IBM 704 (Sayre D. Announcement of NYXRI program for least-squares refinement of crystal structures of IBM 704. New York, 1956). Приведены значения координат атомов, валентные углы и длины связей в молекуле и кратчайшие межмолекулярные расстояния. Т. Хоцянова

16872. **Рентгенографическое изучение хлоргидрата окиси пиридина. Цукарис** (Étude radiocristallographique du chlorhydrate de pyridinoxyde. Tsoucaris Georges), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 6, 703—705 (франц.)

Рентгенографически (методом Вейссенберга, λCu-(K_α) исследована структура C_5H_5NO. Параметры решетки: a 11,04, b 7,26, c 7,55 (все ± 0,02) А, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Из проекции Паттерсона на (001) определены координаты атома Cl, на построенной затем проекции электронной плотности выявлено расположение молекул. В. Глазков

16873. **Структура 5-хлорсалицилальдоксима. Саймонсен, Пфлугер** (The structure of 5-chlorosalicylaldoxime. Simonsen S. H., Pfluger C. E.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 7, 473 (англ.)

5-хлорсалицилальдоксим образует монокл. кристаллы: a 13,69, b 3,90, c 14,35 А, β 100°0′, ϱ(изм.) 1,510, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/a$. Координаты атомов определены по проекции ϱ (010) и методом проб. Найденные межатомные расстояния (в А) достаточно хорошо совпадают с соответствующими расстояниями (цифры в скобках) для родственной структуры *син-п*-хлорбензальдоксима (Jerslev B., Nature, 1950, **166**, 741): C — C (бензольное кольцо) 1,38—1,40 (1,35—1,38); C—C 1,82 (1,78); C (бензольное кольцо) — CH 1,43 (1,45); CH—N 1,25 (1,31); N—O 1,40 (1,36). Т. Хоцянова

16874. **Тетра-*n*-бифенилсилан. Хинч, Крц** (Tetra-*p*-biphenylsilane. Hinch Ralph J., Jr, Krc John, Jr), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1550—1551 (англ.)

Проведено морфологич. исследование кристаллов тетра-*n*-бифенилсилана. Сингония тетрагон., параметры решетки: a 22,50, c 7,07 А, ϱ(изм.) 1,20, $Z = 4$, ф. гр. $I\bar{4}$; n_g 1,74 ± 0,02, n_m 1,684 ± 0,002. В. Главков

16875. **Упорядоченные и неупорядоченные структуры тритиоформальдегида. Туссен** (Structures ordonnées et désordonnées présentées par la trithioformaldéhyde. Toussaint J.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 26, № 2, 73—76 (франц.)

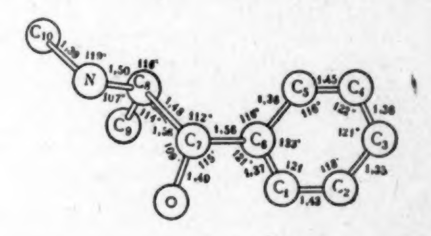
Рентгенографически установлено, что тример тиоформальдегида имеет 2 кристаллич. модификации, одна из которых (I) по отношению к другой (II) (Moerman N. F., Wiebenga E. H., Z. f. Kristallogr., 1937, B97, 323) обладает сверхструктурой. I начинает плавиться при 205° и становится полностью жидким при 218°; его устойчивость, возможно, связана с наличием какой-либо примеси. Кристаллы I имеют грани {101}, {010} и {120} и оптически отрицательны; (010) является плоскостью оптич. осей, острая биссектриса ∥ c; n_p 1,733, n_g и n_m 1,852, $2V = 59°$. Параметры ромбич. решетки: a 7,66 кХ, b 14,10, c 5,30, ф. гр. $Pmnb$. Наличие на рентгенограммах следов линий, соединяющих рефлексы с одинаковыми h и l, указывает на неупорядоченность структуры II и особенно I в направлении оси b. П. Зоркий

16876. **Кристаллические структуры α- и β-тиантрендиоксидов. Хосоя, Вуд** (Crystal structures of α- and β-thianthrene dioxide. Hosoya S., Wood R. G.), Chemistry and Industry, 1957, № 30, 1042—1044 (англ.)

Произведено рентгенографич. и кристаллооптич. исследование α- и β-тиантрендиоксидов. Найдено: α-изомер ф. гр. $Fdd2$, a 16,10, b 32,03, c 4,05А, $Z = 8$; n_p (//c) 1,58, n_m (//a) 1,81, n_g (//b) 1,86; β-изомер ф. гр. $P2_1/n$, a 11,5, b 14,1, c 6,5А, β 92 ± 2°, $Z = 4$; n_p (//b) 1,61, n_m (∼ //c) 1,77, n_g (∼//a) 1,88. В кристалле α-изомера молекулы занимают частные положения, так что каждая молекула имеет ось C_2, откуда следует, что α-изомер является *анти-цис*-формой (см. рис.). Положения атомов найдены из проекций Паттерсона на (001). Проекции электронной плотности подтверждают *анти-цис*-строение. β-Изомер является, по мнению авторов, *транс*-формой. М. Дяткина

16877. **Кристаллическая и молекулярная структура солянокислого эфедрина. Филлипс** (The crystal and molecular structures of ephedrine hydrochloride. Phillips D. C.), Acta crystallogr., 1954, 7, № 2, 159—165 (англ.)

Соединение $C_6H_5CH(OH)CH(CH_3)NHCH_3HCl$ (I) образует монокл. кристаллы: a 12,65, b 6,09, c 7,32А, β 102°15′, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1/a$, которые изоморфны кристаллам соответствующего бромгидрата (a 12,74, b 6,20,



c 7,62 кХ, β 100°48′). Рентгеноструктурное исследование проводилось на излучении Cu-K_α (рентгенгониометр Вейссенберга). Координаты атомов определялись по проекциям электронной плотности ρ (010) и ρ (001). Уточнение координат производилось с помощью рядов ρ(изм.) — ρ(выч.). Стандартное отклонение в определении длин связей 0,033А. Конфигурация молекулы согласуется с хим. выводами (Henry T. A., The Plant Alkaloids, 1949, London) и представляет собой (+)-эфедрин, происходящий от ветви D-винной к-ты, абс. конфигурация которой известна (Bijvoet J. M. и др., Nature, 1951, **118**, 271). Группы $NHCH_3$ и OH в молекуле сближены, а не удалены, как это предполагалось для самого эфедрина (Close W. J. J. Org. Chem., 1950, **15**, 1131). Возможно, что конформация молекулы в кристаллич. эфедрине отлична от конформации, найденной для I. В связи с сокращением межмолекулярных расстояний N...Cl (3,12 и 3,20А) и Cl...O (3,06А) предполагается существование водородных связей. Т. Хоцянова

16878. **Интенсивность рефлексов электронограмм (Общий случай). Вайнштейн Б. К.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 3, 340—351 (рез. англ.)

Выведены общие ф-лы интегральной интенсивности рефлексов электронограмм, пригодные для случаев кинематич., динамич. и промежуточного рассеяния. Вывод основан на введении функций $f(\alpha)$ и $p(A)$, учитывающих распределение кристалликов в образцах по углам и по размерам соответственно. Предложена практич. ф-ла: $I(hkl) = (k_к \mid \Phi hkl \mid^2 + k_д \mid \Phi(hkl)) L$ (отн.), где $I(hkl)$ и $\Phi(hkl)$ — относительные значения интенсивности и структурой амплитуды, $k_к$ и $k_д$ — коэф., которые могут быть экспериментально найдены по спаду усредненной интенсивности, L (отн.) — фактор, зависящий от типа образца (РЖХим, 1957, 14488). Полученные на основании предложенной теории и экспериментально

(РЖХим, 1956, 64320) данные по рассеянию электронов в поликристаллич. образцах Al, Ag и Au хорошо согласуются. П. Зоркий

16879. Изучение строения кристаллов по тонкой структуре рефлексов электронограмм. Каули, Гудман, Рис (Crystal structure analysis from fine structure in electrol diffraction patterns. Cowley J. M., Goodman P., Rees A. L. G.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 1, 19—25 (англ.)

На основе динамич. теории дифракции электронов (Kato N., Uyeda R., Acta crystallogr., 1951, **4**, 227; Kato N., J. Phys. Soc. Japan, 1952, **7**, 397, 406) дана интерпретация тонкой структуры рефлексов на электронограммах для случая малых кристаллов, имеющих куб. габитус. С помощью ранее описанной (РЖХим, 1954, 13314) камеры с высокой разрешающей способностью изучены детали тонкой структуры дифракционных пятен для кристаллов MgO, что позволило без оценки интенсивности рефлексов вычислить достаточное кол-во значений структурных амплитуд Φhkl для построения сечения распределения потенциала в решетке MgO. Знаки Φhkl были приписаны на основании известной структуры кристаллов MgO. Результаты сравниваются с ранее полученными данными (РЖХим, 1955, 45363; 1957, 3578). П. Зоркий

16880. Электронная дифракция от кристаллов, содержащих ошибки наложения. I. Уилан, Херш (Electron diffraction from crystals containing stacking faults. I. Whelan M. J., Hirsch P. B.), Philos. Mag., 1957, **2**, № 21, 1121—1142 (англ.)

Для объяснения тонких интерференционных полос («бахромы» или «муара»), наблюдаемых в случае электронной микроскопии (в проходящем пучке) на границах зерен и двойников, а также для интерпретации тонкой структуры электронограмм развита динамич. теория электронной дифракции от пластинчатого кристалла, содержащего ошибку наложения слоев в косой плоскости, т. е. состоящего из двух клиновидных частей. Ошибка наложения вводит разность фаз в электронные волны, рассеянные обеими частями кристалла. Получены выражения для интенсивности отражений; они соответствуют наложению трех когерентных волн. Расчет предсказывает возникновение тонких интерференционных полос, располагающихся параллельно линии пересечения плоскости с ошибкой наложения и поверхности кристалла. Ширина полос зависит от толщины кристалла и от характерной «экстинкционной» толщины. Б. Пинес

16881. Электронографическое изучение роста кристаллов Ni, электроосажденного на монокристалле меди. 1. О структуре окислов, образующихся в начальной стадии электролитического осаждения. Фукуда (銅單結晶面に於ける電着ニッケルの電子回折的研究. I. 電着初期に生成される酸化物の構造について. 福田整司), 茨城大學工學部研究集報, Ибараки дайгаку когакубу кэнкю сюхо, J. Fac. Engng Ibaraki Univ., 1956, **5**, № 2, 70—78 (японск.; рез. англ.)

Электронографически изучали процесс электролитич. осаждения Ni на монокристалле Cu. Установлено, что на 1-й стадии электролиза образуется окисная пленка, содержащая главным образом Cu_2O (I) и частично CuO (II) или NiO (III). Это явление особенно заметно при плотностях тока 0,09—0,25 *ма/см²* и при 50—70°. Образующиеся кристаллы I двойникуются по 1} и располагаются так, что (110) I и Cu образуют угол, лежащий в пределах ± 4°30′, пересекаясь по $[1\bar{1}0]$, причем $[1\bar{1}0]$ I ‖ $[1\bar{1}0]$ Cu. Кристаллы III также двойникуются по {111}, но (110) III ‖ (110) Cu. II всегда образуется в виде поликристаллов и сопровождается образованием I. П. Зоркий

16882. Нейтронографическое изучение кислого *бис*-фенилацетата калия. Бейкон, Керри (A neutron-diffraction study of potassium hydrogen bis-phenylacetate. Bacon G. E., Curry N. A.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 8, 524—528 (англ.)

Проведено нейтронографич. исследование структуры $(C_6H_5CH_2COO)_2KH$, определенной ранее рентгенографически (Speakman, J. Chem. Soc., 1949, 3357). Положение атомов определено из проекции Фурье на (010), построенной с помощью 118 амплитуд, промеренных на спектрометре при λ 1,09А. Примерно 100 рефлексов было получено на маленьком простом спектрометре для исследования монокристаллов, сконструированном Бейконом (РЖХим, 1956, 39975). Помимо четкого выявления положений атомов H, отмечается лучшее разрешение атомов на нейтронной проекции, чем на рентгеновской, хотя *R* в обоих случаях практически одинаков (13 и 14%). Координаты *y* всех атомов определялись аналитически исходя из компланарности молекулы в целом. Положение и форма атомов H определены из разностных проекций. Приведены координаты всех атомов соединения и все межатомные расстояния. Среднее расстояние C — H в бензольном кольце 1,13, C — C 1,39А (последнее хорошо совпадает с рентгеновскими данными, но в некоторых случаях имеются расхождения, выходящие за пределы ошибок). Обсуждены вопросы теплового колебания всех атомов, в частности характер колебаний атома H в связи O — H — O. Р. Озеров

16883. О применении электронной микроскопии к изучению твердых материалов. Мадер (Über die Anwendung der Elektronenmikroskopie zur Untersuchung von Hartstoffen. Mader W.), Radex Rundschau, 1956, № 4-5, 247—251 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны различные методы электронно-микроскопич. исследования массивных твердых тел и порошков в частности методы определения величины и формы частиц и изготовления различных типов реплик, применяемых при изучении металлич. порошков и металлокерамики. И. Третьяков

16884. Изучение мелкодисперсных объектов и ультрамикроскопических кристаллов в электронном микроскопе методом угольных реплик. Уотсон (Carbon replication of particulates and ultramicroscopic crystals. Watson John H. L.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 4, Part 1, 562—566 (англ.)

Для электронно-микроскопич. исследования мелкодисперсных образцов применены угольные реплики, получаемые испарением углерода по методу Брэдли (РЖХим, 1954, 39211). Этот метод позволяет получить объемное представление о форме частиц, разделять компоненты смеси с помощью избирательного растворения и следить за изменением препарата под влиянием нагревания, облучения и т. д. При постепенном травлении препарата в 4—6 н. HCl удалось детально изучить строение дендритных кристаллов α-Fe, образующих между собой углы в 120° и состоящих из соединенных вместе ромбич. додекаэдров размером 100-500 А. И. Третьяков

16885. Электронно-микроскопические исследования срезов, полученных с помощью микротома, как метод контроля при рентгенографической съемке текстур. Пфефферкорн, Урбан (Elektronenmikroskopische Mikrotomschnittuntersuchungen als Kontrollmöglichkeit bei röntgenographischen Texturaufnahmen. Pfefferkorn G., Urban H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 22, 513 (нем.)

Для рентгенографич. исследования предложен метод отбора из осажденного минер. осадка пробы, обладающей наиболее совершенной параллельной текстурой. Пробы, взятые на различных глубинах осаждения, заполимеризовываются в смеси метил- и бутилметакрилата, и с полученных блоков с помощью микротома делаются тонкие срезы, которые непосредственно пр

смотриваются в электронном микроскопе. На приведенных в работе электронных микрофотографиях различных проб каолина, осажденного в воде, видны различия в степени текстурирования в зависимости от высоты седиментации. И. Третьяков

16886. **Непосредственное наблюдение за расположением и движением дислокаций в алюминии. Херш, Хорн, Уилан** (Direct observations of the arrangement and motion of dislocations in aluminium. Hirsch P. B., Horne R. W., Whelan M. J.), Philos. Mag., 1956, 1, № 7, 677—684 (англ.)

Al 99,99%-ной чистоты проковывали до толщины 0,5 μ, отжигали в вакууме при 350° и после травления в разб. плавиковой т-ре просматривали непосредственно в электронном микроскопе типа «Эльмископ 1» при ускоряющем напряжении электронов 80 *кв* и увеличениях ×40000; разрешение составляло 10—20 А. На снимках отчетливо выделяются отдельные блоки мозаики вследствие различий в их ориентации по отношению к пучку электронов. Съемкой электронограмм с отдельных блоков, имеющих размер порядка 1 μ, установлено, что углы их поворота друг относительно друга составляют 1—2°. Границы между блоками состоят из темных точек или линий, которые трактуются как дислокации. Среднее расстояние между ними ~100 А, что соответствует углу наклона блоков друг относительно друга в 1,5°. Хорошо видны пересечения дислокаций и точки, в которых сходятся вместе по 3 дислокации. Плотность дислокаций оценивается по фотографиям в 10^{10} на 1 $см^2$. При нагревании объекта пучком электронов наблюдается движение дислокаций, которое на участках с направлением [100], перпендикулярным пучку, происходит параллельно линиям скольжения вдоль плоскостей (111) и протекает либо быстро и непрерывно, либо медленно и скачкообразно. И. Т.

16887. **Изучение аллотропического превращения α⇄βZr при помощи электронного проектора. Комар А. П., Шредник В. Н.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 1, 184

В электронном проекторе проведено визуальное наблюдается изменение ориентации кристалликов. ков Zr размером ~10^{-4}—10^{-5} *см*. При нагревании выше 862° кристаллик α-Zr с гексагон. плотноупакованной решеткой превращается в кристаллик β-Zr с кубич. объемноцентр. решеткой, который при охлаждении снова переходил в кристаллик α-Zr. Иногда наблюдается изменение ориентации кристалликов. Взаимная ориентация кристалла исходной и новой фаз подчиняется соотношениям Бургерса (Burgers W. G., Physica, 1934, 7, 561): $\{0001\}_\alpha \parallel \{110\}_\beta$ и $[1\bar{2}0]_\alpha = [\bar{1}11]_\beta$. И. Третьяков

16888. **Исследование границ между зернами с помощью автоэлектронного эмиссионного микроскопа. Брок** (Grain boundaries for field emission microscopy. Brock E. G.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 2, 241—244 (англ.)

На эмиссионной картине со специально приготовленного поликристаллич. W-острия в автоэлектронном эмиссионном микроскопе можно наблюдать несколько кристаллич. зерен и изучить границы между ними. Указаны возможные пути для повышения относительной интенсивности электронной эмиссии с пограничных областей зерен. В. Г.

16889. **Критические точки в трех измерениях. Розенсток** (Critical points in three dimensions. Rosenstock Herbert B.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 2, № 1, 44—54 (англ.)

Решая топологич. задачу о числе крит. точек внутри односвязной области, если известно число максимумов, минимумов и седловых точек некоторой функции $f(x, y, z)$ на границах этой области, автор показывает, что при этом можно найти только разность между числом седловидных точек и максимумов и минимумов в трехмерной области. Эта задача имеет значение при исследовании функции распределения частот колебаний кристалла или кратности вырождения энергии в зоне Бриллюэна. К. Толпыго

16890. **Двухцентровые интегралы в твердых телах. Суфчинский** (Two-centre integrals in solids. Suffczyński Maciej), Acta phys. polon., 1956, 15, № 5, 287—294 (англ.; рез. русск.)

Подробно изложен метод Флетчера и Вольфарта (Fletcher G. C., Wohlfarth E. P., Phil. Mag., 1951, 42, 106) вычисления 2-центровых интегралов энергии в кристаллах; приведены ф-лы для вычисления интегралов энергии по атомной сфере центрального атома, радиус которой принимается равным половине расстояния от центрального атома до его ближайшего соседа. А. Ш.

16891. **Возможность исследования хода искажений решетки в кристалликах при помощи рентгеновских лучей разной длины волны. Кохановская** (Možnosti sudia průběhu mřížkových poruch v krystalcích roentgenovým zářením různé vlnové délky. Kochanovská Adéla), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 2, 162—166 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 2, 169—174 (рез. англ.)

Приведены результаты точных измерений параметра решетки кристаллов W с малыми кол-вами примесей, в которых соответствующей обработкой достигалось непрерывное изменение параметра решетки от поверхности кристалла к его середине. Измерения, произведенные на разных длинах волн (K_α -Fe-, Co-, Cu и Mo), доказывают что подобные неоднородные искажения второго рода можно исследовать на различной глубине от поверхности, применяя излучения с разной длиной волны. Резюме автора

16892. **Новый метод окрашивания дислокаций в щелочногалоидных кристаллах. Барбер, Харви, Митчелл** (A new method fer decorating dislocations in crystals of alkali halides. Barber D. J., Harvey K. B., Mitchell J. W.), Philos. Mag., 1957, 2, № 17, 704—708 (англ.)

Предложен метод окрашивания дислокаций в галогенидах щел. металлов при сравнительно низких т-рах, не вызывающих значительных структурных изменений в кристаллах. Кристаллы хлоридов и бромидов, деформированные сжатием или изгибанием, нагревают в запаянной эвакуированной стеклянной трубке с добавкой соответствующей Au-соли к-ты $HAuCl_4$ или $HAuBr_4$ до расплавления последней. Вращая трубку, покрывают кристалл тонкой пленкой соли Au и выдерживают ~4 час. при постоянной т-ре (500—750°). При охлаждении до 20° кристаллы приобретают интенсивную сине-зеленую и сине-фиолетовую окраску. Микроскопич. исследование тонких пластинок, отколотых от окрашенного кристалла, показывает, что при благоприятных условиях частицы колл. Au выделяются вдоль линий дислокаций. А. Хейнман

16893. **Метод определения коэффициента диффузии газа в металле. Кислород в хроме. Каплан, Берр** (Method of determining the diffusivity of gas in metal: oxygen in chromium. Caplan D., Burr A. A.), J. Metals, 1955, 7, № 9, 1052 (англ.)

16894. **Измерение коэффициентов диффузии и растворимости водорода в алюминии и меди. Эйхенауэр, Пеблер** (Messung des Diffusionskoeffizienten und der Löslichkeit von Wasserstoff in Aluminium und Kupfer. Eichenauer Walter, Pebler Alfred), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 7, 373—378 (нем.; рез. англ.)

Разработана методика определения коэф. диффузии D и растворимости L водорода в Al и Cu. Металлич.

образец при определенной т-ре насыщается H_2, затем прибор, в котором находится образец, быстро откачивается до $\sim 10^4$ *мм* рт. ст., после чего измеряется постепенное увеличение давления *p* выделяющегося из образца H_2. Из зависимости *p* от времени находят *D*; *L* находят по общему кол-ву выделившегося H_2. Для Al в интервале 470—590° получено $D = 0{,}21 \exp(-10\,900/RT)$ *см² сек⁻¹*, $L = 0{,}027 \exp(-19\,400/RT)$ *моль атм$^{1/2}$/г-атом*; для Cu в интервале 270—650° $D = 0{,}011 \exp(-9200/RT)$, $L = 0{,}00084 \exp(-8600/RT)$. Показано, что растворимость H_2 в Cu точно пропорциональна $\sqrt{p}$, а *D* H_2 в Al и Cu не зависят от *p*. Ю. Р.

16895. **Поверхностная диффузия водорода на никеле. Уортман, Гомер, Ланди** (Surface diffusion of hydrogen on nickel. Wortman R., Gomer R., Lundy R.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1334—1335 (англ.)

С помощью электронного проектора изучалась диффузия водорода по поверхности монокристаллич. Ni острия. Вплоть до $\Theta \approx 1$ не наблюдается границы между покрытой и непокрытой газом частями поверхности. Энергия активации диффузии при этом равна 7 ± 1 *ккал/моль*. При $\Theta > 1$ диффузия наблюдается уже около 4° K. Теплота десорбции H_2 с Ni при $\Theta << 0{,}1$ равна 46 ± 3 *ккал/моль*. При диффузии на Ni не наблюдается резкой границы, как на W, что объясняется авторами наличием у Ni более гладкой поверхности вследствие большей плотности упаковки атомов. Это подтверждается незначительной (по сравнению с наблюденной на W) анизотропией слоев водорода на Ni по отношению к эмиссии электронов. И. Третьяков

16896. **Тип миграции ионов в системе металл — окисел металла. Флинт, Варли** (Type of ion migration in a metal/metal oxide system. Flint O., Varley J. H. O.), Nature, 1957, **179**, № 4551, 145—146 (англ.)

Краткое сообщение об изучении миграции ионов циркония и кислорода в окиси циркония, помещенной между двумя Zr-электродами в поле постоянного тока напряжением 1000 *в/см*. Индикатором на оба иона служила смоченная ализарином S фильтровальная бумага. Изменения, обнаруженные на обоих электродах, по мнению авторов, указывают, что на аноде образуется окись Zr, содержащая избыток кислорода сверх стехиометрического, а поверхность катода обогащена ионами циркония. Г. Леви

16897. **Синтетические твердые тела. XII. О влиянии окисных и сульфидных пленок на спекание металлов. Магданц, Зауэрвальд** (Synthetische Festkörper. XII. Über den Einfluß von Oxyd- und Sulfidschichten auf das Sintern von Metallen. Magdanz H., Sauerwald F.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 3-4, 261—270 (англ.)

Исследована зависимость спекания металлич. порошков от образования окисных пленок на Fe и сульфидных — на Cu. О спекании судили по механич. свойствам получающихся спеченных стержней. В атмосфере H_2 наличие окисной пленки на поверхности частиц Fe ускоряет спекание порошка Fe. Спекание Cu порошков как в вакууме, так и в атмосфере H_2 замедляется при наличии на поверхности частиц Cu сульфидной пленки. Часть XI см. M. Clasing, Sauerwald F., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1952, **271**, 81. Л. Березкина

16898. **Влияние свободных электронов на теплопроводность решетки. Займан** (The effect of free electrons on lattice conduction. Ziman J. M.), Philos. Mag., 1957, **2**, № 14, 292 (англ.)

Автор повторил опубликованные ранее (РЖХим, 1957, 18310) вычисления, но с учетом процесса генерации фононов. При этом при низких *T* зависимость свободного пробега $\bar{l}$ фононов почти не изменяется, а при высоких $T\bar{l}$ оказывается пропорциональной не T^2, а $T^{5/2}$. А. Ш.

16899. **Спектроскопия твердого состояния металлов и сплавов как метод изучения электронной структуры их зоны проводимости. Борисов М. Д., Фефер А. М.** (Спектроскопія твердого стану металів та сплавів як метод вивчення электонної структури їх зони провідності. Борисов М. Д., Фефер А. М.), Укр. физ. ж., 1957, **2**, № 2, 122—136 (укр.; рез. русск., англ.)

16900. **Изучение ИК-спектров углей. 1. Кодзима, Сакасита, Йосино** (赤外吸收による石炭の研究. 第1報. 兒島邦夫, 坂下潔, 吉野常夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 9, 1432—1434 (японск.)

16901. **Оптические свойства тонких слоев окиси кадмия в инфракрасной области спектра. Милославский В. К.**, Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 3, 251—257

Исследовано поглощение тонких слоев CdO в ИК-области спектра от 1 до 16 μ. Найденная полоса имеет сложную структуру и приписывается избыточным атомам кадмия в кристаллич. решетке CdO. Показано, что с увеличением конц-ии примеси кадмия растет поглощение, обусловленное носителями тока проводимости. Сопоставление электрич. и оптич. измерений дает удовлетворительное согласие с теорией свободных электронов. Резюме автора

16902. **Спектры поглощения монокристаллических пластинок резорцина в близкой УФ-области. Ролледер** (Absorption spectrum of monocrystalline resorcinol plates in the near ultraviolet. Rohleder J.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 1, 71—73 (англ.; рез. русск.)

Исследован спектр поглощения монокристаллич. пластинок резорцина в близкой УФ-области. Отмечено образование трех полос поглощения *A*, *B*, *C* и найдено значение оптич. энергии активации. Резюме автора

16903. **Диффузное отражение поляризованного света от окиси магния. Бле-Тальбо** (Diffusion par la magnésie de la lumière polarisée. Blet-Talbot Dhetty, m-me), Rev. optique, 1955, **34**, № 11, 579—591 (франц.; рез. англ.)

16904. **Оптическое поглощение галогенидов серебра. Тутихаси** (Optical absorption by silver halides. Tutihasi Simpei), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 882—884 (англ.)

Исследована область длинноволнового края собственного поглощения тонких пленок (200—500 *мμ*) AgCl (I), AgBr (II) и AgJ (III), полученных сублимацией на кварц, поддерживаемый при комнатной т-ре. При понижении т-ры до —184° «экситонная» полоса в I становится значительно более резкой и смещается в сторону коротких волн (к 245 *мμ*). То же наблюдается для II и, кроме того, при —184° появляется новая четкая полоса при 2610 A. В случае III первый максимум поглощения при 4230 A почти не зависит от т-ры в согласии с предположением, что этот максимум обусловлен запрещенным переходом $d^{10} - d^9s$ в ионе Ag^+ (снятие запрета вызвано тетраэдрич. симметрией). Второй максимум при 3310 A становится более резким при —184°. Пленки, сублимированные на кварц при —184° и измеренные при —184°, дают более слабые «экситонные» полосы, чем пленки, нагретые перед измерением до комнатной т-ры. На основании собственных измерений и литературных данных автор приводит полные спектры поглощения I и II при различных т-рах. Произведена неудавшаяся попытка получить *V*-центры в I—III путем одновременной сублимации соли и галогена. А. Х.

16905. **Влияние примесей металлов на спектры отражения фосфоров $ZnSO_4$-Mn и $CdSO_4$-Mn. Асано** (Influence of some impurity metals on spectral reflectance of Mn-activated $ZnSO_4$ and $CdSO_4$ phosphors. Asano Sumitada), Repts Res. Lab. Surface Sci., Fac. Sci., Okayama Univ., 1956, **1**, № 3, 61—65 (англ.)

Исследованы спектры излучения (возбуждение λ 2537 А) и отражения фосфоров $ZnSO_4$-Mn (I) и $CdSO_4$-Mn (II), содержащих, кроме оптимальной конц-ии Mn ($2\cdot10^{-2}$ *г/г*), еще $10^{-5}-10^{-2}$ *г/г* второй примеси (Pb, Cu, Tl, Sn, Ni, Co, Zn, Cd, Ce). Среди всех исследованных примесей эффективным активатором является только Mn^{2+}. Полоса излучения I лежит при 6350 А, полоса II — при $\sim$ 5900 А. Примесь Ce вызывает расширение полосы излучения в сторону длинных волн и при конц-иях $10^{-4}-10^{-3}$ *г/г* слегка повышает выход свечения. Остальные примеси не влияют на спектр излучения. Примеси Ni, Co и Cu являются тушителями при всех конц-иях, малые конц-ии ($\sim 10^{-5}$ *г/г*) примесей Tl, Pb, Sn и Zn слабо влияют на выход, более высокие их конц-ии тушат свечение. I и II слабо поглощают в области 2500—4500 А и не дают пиков поглощения. Все примеси увеличивают поглощение равномерно по всей области 2500—4500 А, а примесь Ce к I, кроме того, создает заметную полосу поглощения при 2800 А, интенсивность которой быстро падает при повышении конц-ии Ce выше $\sim 10^{-3}$ *г/г*. Рентгенографически установлено, что $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ образуют твердые р-ры лишь при конц-иях $ZnSO_4$, меньших нескольких мол. процентов. Возможно, что при этом ионы Zn^{2+} частично замещают ионы Cd^{2+} в кристаллах $CdSO_4$. А. Хейнман

16906. **По поводу замечаний А. Бунделя о статьях «Участие кислорода в образовании цинкосульфидных люминофоров» и «Химизм образования центров свечения в цинкосульфидных люминофорах». Риль Н., Ортман Г.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1730—1731

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1957, 14537.

16907. **Демонстрация инъекции электронов и дырок в кристаллы галогенидов щелочных металлов. Херш, Бронстейн** (Demonstration of electron and hole injection in alkali halides. Hersh Herbert N., Bronstein Leonard), Amer. J. Phys., 1957, **25**, № 5, 306—310 (англ.)

Описана установка для демонстрации инъекции электронов и дырок электролитич. методом из точечных катода или анода в крупные прозрачные кристаллы галогенидов щел. металлов. Образующееся при этом окрашенное облако F- или V-центров проецируется на экран, на котором можно наблюдать его перемещение от катода в кристалл или его удаление из кристалла при изменении направления поля, отрыв облака от катода при падении напряжения, рекомбинацию электронов с дырками на границе облаков F- и V-центров, окрашивание фосфора KJ-Tl. А. Хейнман

16908. **Ультрафиолетовая флуоресценция некоторых тройных силикатов, активированных свинцом. Класенс, Хекстра, Кокс** (Ultraviolet fluorescence of some ternary silicates activated with lead. Klasens H. A., Hoekstra A. H., Cox A. P. M.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 2, 93—100 (англ.)

Исследованы флуоресценция (возбуждение λ 2537 А) и фазовые диаграммы активированных Pb ($\sim$ 1 мол.%) тройных систем SrO—MgO—SiO_2, SrO—ZnO—SiO_2, BaO—MgO—SiO_2 и BaO—ZnO—SiO_2, полученных прокаливанием смеси высокодисперсных карбонатов Sr и Mg с ZnO и SiO_2 и $Pb(NO_3)_2$ или PbF_2 при 1000—1200° на воздухе. Готовые фосфоры содержат очень мало F, но присутствие последнего в исходных материалах оказывает в ряде случаев промотирующее действие на хим. р-цию, рост кристаллов и фазовые переходы. Рентгеноструктурным методом идентифицированы 11 новых соединений: $SrZn_2Si_2O_7$, $Sr_2ZnSi_2O_7$, $Sr_2MgSi_2O_7$, $Sr_3MgSi_2O_8$, $BaZnSiO_4$, $BaZn_2Si_2O_7$, $Ba_2ZnSi_2O_7$, $BaMgSiO_4$, $BaMg_2Si_2O_7$, $Ba_2MgSi_2O_7$ и $Ba_3MgSi_2O_8$. Ряд приготовленных фосфоров обнаруживает интенсивную УФ-флуоресценцию в области 3000—4000 А. Для ламп дневного света наилучшим является фосфор $BaZn_{1,9}Mg_{0,1}Si_2O_7$-Pb, для ламп с УФ-излучением при 3600 А — фосфоры $Sr_{0,6}Ba_{1,4}ZnSi_2O_7$-Pb и $Sr_{0,6}Ba_{1,4}MgSi_2O_7$-Pb. Обычные активаторы — Mn, Tl, Bi, Sb, Sn и др. дают фосфоры со слабой флуоресценцией. Отмечено еще не нашедшее объяснения эмпирич. правило: Pb является хорошим активатором для силикатов, но не для фосфатов, а Tl — наоборот. А. Хейнман

16909. **Изменение характеристики люминесценции ZnS после возбуждения ионами H_2^+. Бертольд** (Veränderung der Lumineszenz von ZnS nach Anregung durch H_2^+ Ionen. Berthold Wolfgang), Vakuum — Technik, 1957, **6**, № 4, 74—79 (нем.)

Исследовано влияние облучения ионами H_2^+ с энергиями 1—15 *кэв* на характеристики люминесценции куб. и гексагон. фосфоров ZnS-Ag, ZnS-Cu и ZnS-Mn. В результате облучения падает выход свечения и возрастает время затухания, что приписано образованию вакантных узлов и атомов в междуузлиях, приводящему к увеличению вероятности безызлучательных переходов и времени пребывания электронов в ловушках-дефектах. В некоторых случаях (напр., в ZnS-Cu) изменяется спектр излучения, в других случаях — (напр., в ZnS-Mn) — возрастает выход. Автор приписывает это изменению центров свечения при облучении. Ион H_2^+ с энергией 10 *кэв* создает канал нарушения решетки площадью $\sim 1{,}7\cdot10^{-12}$ *см*^{2} и длиной 0,2 μ. Наименьшие нарушения создаются в гексагон. ZnS-Mn, наибольшие — в гексагон. ZnS-Ag (0,01%). Куб. структура устойчивее гексагональной. Нарушенная решетка частично регенерируется при облучении электронами или УФ-лучами. При этом происходит рекомбинация междуузельных атомов с вакантными узлами. А. Хейнман

16910. **Электролюминесцирующий сульфид цинка, активированный медью. Черепнев А. А.**, Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 6, 770—774

Рассмотрены электролюминесцирующие ZnS—Cu-люминофоры голубого и зеленого свечения, приготовленные при разных т-рах с переменным содержанием активатора и с плавнями NaCl и H_3BO_3. Отмечаются явления вспышки и гашения и роль Cu_2S.

Резюме автора

16911. **Электролюминесценция фосфоров типа ZnS. Залм** (The electroluminescence of ZnS type phosphors. Zalm P.), Philips Res. Repts, 1956, **11**, № 5, 353—399; № 6, 417—451 (англ.)

Рассмотрены условия синтеза электролюминофоров, в частности способы получения проводящей фазы на поверхности частиц ZnS. Исследовано влияние амплитуды и частоты переменного электрич. поля на свечение, а также влияние формы импульсов напряжения на форму волн яркости. На основании полученных результатов предложена качеств. модель, объясняющая механизм электролюминесценции (ЭЛ). Найдено, что механизм ЭЛ монокристаллов и порошков ZnS-Cu почти одинаков. В монокристаллах возбуждение активатора происходит на внутренних выпрямляющих барьерах, ориентация которых связана с ориентацией кристаллографич. осей. Исследована природа барьеров. Предложена и подтверждена экспериментально теоретич. модель ЭЛ кристаллов, взвешенных в диэлектрике. Согласно этой модели, зависимость между локальным полем в области барьера и напряжен-

ностью внешнего поля определяется конц-ией электронных ловушек и плотностью объемного заряда в области барьера. Библ. 62 назв. А. Хейнман

16912. Фотопроводимость окиси цинка как процесс адсорбции кислорода. Мельник (Zinc oxide photoconduction, an oxygen adsorption process. Melnick Donald A.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1136—1146 (англ.)

Исследована кинетика увеличения и затухания фототока в ZnO в зависимости от давления O_2 ($5\cdot10^{-5}$—760 *мм* рт. ст.), т-ры (110—373° K), интенсивности света (которую изменяли в 10^3 раз) и продолжительности освещения. Время установления стационарной фотопроводимости (Ф) после включения света и в особенности время затухания ее после выключения освещения очень велики: через 20 суток скорость затухания еще измерима. Увеличение давления O_2 уменьшает Ф и увеличивает скорость ее затухания. Предположено, что при освещении ZnO фотодырки рекомбинируют с электронами, связанными с хемосорбированным кислородом. При этом кислород переходит в состояние физ. адсорбции и десорбируется, при этом увеличивается электропроводность. Затухание же фотопроводимости объясняется повторной адсорбцией кислорода. Ш. Коган

16913. Фотопроводимость тонких слоев трисульфида мышьяка. Шлоссер (Photoconductivity of thin films of arsenic trisulfide. Schlosser Herbert), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 4, 512—513 (англ.)

16914. К вопросу о природе высокой диэлектрической проницаемости некоторых твердых растворов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Боков В. А. Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 8, 1784—1793

Исследована температурная зависимость ε и $\mathrm{tg}\,\delta$ в слабых электрич. полях ряда твердых р-ров: $(Ba, Sr)TiO_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$ и $Ba(Ti, Zr)O_3$. На основании имеющихся данных о температурной зависимости коэрцитивной силы и подвижности доменов дано объяснение характера температурной зависимости $\mathrm{tg}\,\delta$. Высокие значения ε у некоторых твердых р-ров объяснены значительной ориентационной поляризацией. Исследована зависимость потерь на гистерезис за один цикл от напряженности переменного поля. В области не очень сильных полей они пропорциональны кубу напряженности поля. Резюме автора

16915. Эффект Холла и сопротивление разбавленных сплавов золото-хром при низких температурах. Тёйч, Лав (Hall effect and resistence of dilute gold-chromium alloys at low temperatures. Teutsch Werner B., Love William F.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 2, 487—490 (англ.)

Исследована температурная зависимость эффекта Холла и сопротивления (ϱ) чистого Au (99,98%) и Au, содержащего 0,03 и 0,05 ат. % Cr, в области гелиевых т-р. Один из образцов (Au + 0,03% Cr) был исследован в жидком H_2 (14—20° K) и в жидком N_2 (78° K). Благодаря усовершенствованной потенциометрич. схеме э. д. с. Холла, равная 10 *μв*, измерена с точностью до 0,01%. С понижением т-ры от 4,2 до 1,7° K в чистом Au обнаружено монотонное возрастание ϱ и э.д.с. Холла. ϱ образца Au + 0,03% Cr при изменении т-ры от 20 до 1° K проходит через минимум между 13 и 5° K. Для образцов с бо́льшим содержанием Cr (0,05 и 0,1%) э.д.с. Холла монотонно возрастает с понижением т-ры. Характер температурных зависимостей ϱ и э.д.с. Холла, по мнению авторов, показывает, что аномалии в изменении ϱ Au с т-рой не связаны с изменением конц-ии носителей тока. Э. Заварицкая

16916. Постоянная Холла для хрома и переход при 38°. Врис, Ратенау (The Hall constant of chromium and the transition at 38° C. Vries G. de, Rathenau G. W.), Phys. and Chem. Solids, 1957, **2**, № 4, 339 (англ.)

16917. Влияние пластической деформации на электрический пробой кристаллов AgCl. Ито, Суйта (Effect of plastic deformation on the dielectric breakdown of silver chloride crystals. Itoh Noriaki, Suita Tokuo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 2, 214; Исправление (Erratum), 1957, **12**, № 4, 442 (англ.)

Повышение электрич. прочности в результате локальной деформации монокристаллов AgCl, сжатых в направлении [110], приписано влиянию слоя атомов Ag, осажденных в деформированной области вблизи катода. А. Хейнман

16918. Влияние пластической деформации на электропроводность монокристаллов хлористого калия, содержащих добавки хлористого кальция. Бурмейстер (Der Einfluß einer plastischen Verformung auf die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-Einkristallen mit Kalziumchloridzusatz. Burmeister Jürgen), Z. Phys., 1957, **148**, № 3, 402—416 (нем.)

16919. Магнитные свойства перовскитов, содержащих стронций. I. Ферриты и кобальтиты, богатые стронцием. Ватанабэ (Magnetic properties of perovskites containing strontium. I. Strontiumrich ferrites and cobaltites. Watanabe Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 5, 515—522 (англ.)

Исследованы магнитная восприимчивость и электропроводность кобальтитов и ферритов со структурой перовскита, содержащих Sr. Часть исследованных образцов прошла термообработку в вакууме, другая часть — в атмосфере O_2. В 1-м случае в образцах содержались только ионы Co^{3+} или Fe^{3+}, во 2-м, кроме того, ионы Co^{4+} и Fe^{4+}. Электрич. измерения показали, что образцы с 3-зарядными ионами имеют большое сопротивление и высокую энергию активации. Образцы с обоими типами ионов обладают малым уд. сопротивлением и малой энергией активации. Это указывает на положительный знак взаимодействия двойного обмена между 3- и 4-зарядными ионами, существующего наряду с обычным обменным механизмом. Магнитные измерения показали, что образцы с 3-зарядными ионами выше точки Кюри подчиняются закону Кюри — Вейсса, а их атомные магнитные моменты соответствуют моменту спина. Образцы, содержащие оба типа ионов, обнаруживают температурный ход восприимчивости, характерный для ферримагнетиков. Атомные магнитные моменты в этих образцах несколько меньше. Результаты магнитных измерений указывают на отрицательный знак взаимодействия между 3-зарядными ионами, частично или полностью компенсирующего эффект двойного обмена. А. Кикоин

16920. Парамагнитная релаксация в железо-аммонийных квасцах и разбавленных железо-аммонийных квасцах при очень низких температурах. Марел, Брук, Гортер (Paramagnetic relaxation in iron ammonium alum and diluted iron ammonium alum at very low temperatures. Marel L. C. van der, Broek J. van den, Gorter C. J.), Physica, 1957, **23**, № 5, 361—377 (англ.)

Релаксационные измерения при т-рах жидкого водорода и жидкого гелия в переменных магнитных полях <1300 *гц* были выполнены на образцах квасцов $Fe(Al)_n(NH_4)_{n+1}\cdot(SO_4)_{2(n+1)}\cdot12(n+1)\,H_2O$, где $n = 0, 3$, 18 и 61. Полученные результаты сравнены с термодинамич. теорией Казимира и Дю-Прэ. Найдены значительные отклонения кривых дисперсии и поглощения от теоретич. в образцах, которые имеют плохой тепловой контакт с жидким гелием; эти отклонения меньше

в образцах, содержащих примеси. Для объяснения результатов предположено, что тепло, возникающее в спин-системе, переносится к резервуару из жидкого гелия решеточными осцилляторами, которые возбуждаются переходами в спин-системе. В. Аввакумов

16921. **Величина g-фактора при спиновом резонансе электронов проводимости. Яфет** (The g value in conduction electron spin resonance. Yafet Y.), Phys. Rev., 1957, 106, № 4, 679—684 (англ.)

Вычислена поправка к g-фактору, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием. Рассмотрен случай невырожденной зоны проводимости в металлах, обладающих простой решеткой с центром инверсии. Величина g вычисляется из соотношения $g = h\omega_{ср} / \mu_B H_Z$, где $h\omega_{ср}$ — среднее значение энергии в спектре поглощения. Приведены соображения о пределах применимости данного приближения. Путем использования полученных ранее результатов (Kambe K., Usui T., Progr. Theoret. Phys. Japan, 1952, 8, 302) соотношение переписывается в виде $g\mu_B H_Z = S_p \{\rho(\hat{H}) [\hat{S}_x [\hat{H}\hat{S}_x]]\} / [- S_p \{\rho(\hat{H}) \cdot S_Z\}]$, где $\hat{S}_i$ — проекции спина, $\rho(\hat{H})$ — функция ферми, $\hat{H}$ — оператор Гамильтона, включающий спин-орбитальное взаимодействие. Это соотношение вычислено в представлении Люттингера и Кона (РЖФиз, 1956, 7420); в приближении эффективной массы энергия разложена в ряд Тейлора с точностью до членов 4-го порядка по K^2. Конечный результат выражен в виде суммы интегралов по объему и по поверхности ячейки Вигнера — Зейтца. Грубые оценки позволяют установить, что поправка к значению g-фактора, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием, равна $-0{,}5 \cdot 10^{-3}$

Ю. Фирсов

16922. **Восприимчивость и температура Кюри магнитно разбавленных кристаллов. Берингер** (Susceptibility and Curie point of magnetically dilute crystals. Behringer Robert E.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1504—1507 (англ.)

Произведенный Опеховским (Opechowcki W., Physica, 1937, 4, 181; 1939, 6, 1112) расчет кажущейся т-ры Кюри T_C распространен для случая магнитно-разбавленных гранецентр. куб. кристаллов. При разложении в ряд до 1-й степени т-ры результат совпадает с полученным расчетом методом мол. поля. Разложение проведено до 4-й степени т-ры и построен график зависимости T_C от конц-ии магнитных атомов p. Теоретич. результат сравнен с некоторыми эксперим. данными и оценено обменное взаимодействие. Установлено, что расчет пригоден только при $0{,}8 \leqslant p \leqslant 1{,}0$. Для малых конц-ий проведен приближенный расчет, основанный на представлении о «сгустках» магнитных атомов. Найдена при разложении до 1-й степени т-ры линейная зависимость T_C от конц-ии. Резюме автора

16923. **Теория диамагнетизма электронов в кристаллической решетке. Кельдос, Кон** (Theory of the diamagnetism of Bloch electrons. Kjeldaas T., Jr, Kohn Walter), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 806—813 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 25578.

16924. **Измерение магнитной восприимчивости белого олова и меди в интервале до температур жидкого гелия. Иттербек, Дюшато** (Measurements on the magnetic susceptibility of white tin and copper down to liquid helium temperatures. Itterbeek A. van, Duchateau W.), Physica, 1957, 23, № 2, 169—172 (англ.)

Измерена восприимчивость χ чистых Sn (поли- и монокристаллов) и Cu в интервале от комнатной т-ры до 2° K. Для Cu между комнатной т-рой и 20° K найдено постоянное значение χ; при более низких т-рах χ сильно увеличивается, по-видимому, вследствие наличия примесей Ni и Fe (0,0003%). Величина χ парамагнитного поликристаллич. Sn между комнатной т-рой и 2° K уменьшается на 16%, а χ монокристаллов Sn только на 10%. Резюме авторов

16925. **Доказательство наличия вакансий в кристаллической решетке из спектра электронного спинового резонанса. Уэрц, Аузинь** (Crystal vacancy evidence from electron spin resonance. Wertz John E., Auzins Peteris), Phys. Rev., 1957, 106, № 3, 484—488 (англ.)

Сделана попытка интерпретации спектров парамагнитного резонанса ионов Cr^{3+}, введенных в монокристалл MgO, исходя из предположения о наличии вакансий в кристаллич. решетке. Ионы Cr^{3+}, введенные в решетку MgO, располагаются в положениях ионов Mg^{2+} и дают спектр, который может быть представлен как совокупность трех спектров, обусловленных полями различной симметрии. Спектр 1-го типа состоит из одиночной линии, окруженной сверхтонким квартетом, и соответствует спектру, ожидаемому в поле куб. симметрии (когда, как в данном случае, все изотопы, кроме одного, имеют ядерный спин, равный нулю). Спектр 2-го типа имеет 9 линий (каждая со сверхтонким квартетом), угловая зависимость которых указывает на аксиальную симметрию вокруг главных кристаллографич. осей. Спектр 3-го типа состоит из четырех групп линий (квартетов и дублетов), угловая зависимость которых свидетельствует о наличии аксиальной симметрии вокруг оси [110]. Наличие спектров двух последних типов связывается с проявлением симметрии, более низкой, чем куб., и вызванной наличием вакантных мест ионов Mg^{2+}. Спектр 2-го типа объясняется наличием вакансий в положениях, следующих за ближайшими к иону Cr^{3+}. Спектр 3-го типа возникает вследствие наличия вакансий ионов Mg^{2+} в ближайшем к иону Cr^{3+} центральном узле. В. Лазукин

16926. **Ферромагнитные ферриты. Введение. Могар. Структура и свойства ферромагнитных ферритов. Лекрель. Использование и применение ферромагнитных ферритов. Делион** (Les ferrites ferromagnétiques. Introduction. Maugard G. Structure et propiétés des ferrites ferromagnétiques. Lescroel Y. Utilisation et application des ferrites ferromagnétiques. Delyon G.), Onde électr., 1957, 37, № 360, 248—249; 249—254; 254—285 (франц.; рез. англ.)

Доклады на конференции Радио-электротехнического общества, состоявшейся 25 июня 1956 г. В. Г.

16927. **О получении твердых растворов с кубической решеткой ZrO_2. Штёккер, Коллонг** (Sur la préparation de solutions solides cubiques de la zircone. Stöcker Jochen, Collongues Robert), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 6, 695—697 (франц.)

Окислы ряда 2- и 3-валентных металлов стабилизируют куб. решетку ZrO_2. Методом соосаждения в аморфном состоянии с последующей кристаллизацией при 750° на воздухе или (в тех случаях, когда возможно дальнейшее окисление) в токе H_2 получены твердые р-ры ZrO_2 и 10—50% MgO, FeO, MnO, NiO, CdO, ZnO, Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_3. Образования соединений типа $ZrO_2 \cdot MO$ или $ZrO_2 \cdot M_2O_3$ ни в одном случае не обнаружено. Наблюдается лишь изменение параметра решетки a. При замене Zr(4+) ионами меньшего радиуса a уменьшается от 5,10 A до 5,09 и 5,02 A в присутствии 5 или 15% Fe_2O_3. Для предельных твердых р-ров ZrO_2—Fe_2O_3, ZrO_2—Al_2O_3, ZrO_2—Mn_2O_3 значения a равны соответственно 5,02; 5,08 и 5,06 A. Твердые р-ры с куб. решеткой неустойчивы при низкой т-ре, разложение происходит в интервале 850—1000°. И. Слоним

16928. **Спиральные кристаллы сульфата магния. Шейер** (Spiral crystals of magnesium sulphate. Shayer M.), Nature, 1957, 179, № 4574, 1364 (англ.)

Спиральные кристаллы $MgSO_4$ вырастали на поверхности насыщ. водн. р-ра при испарении. Толщина кристаллов порядка толщины волоса человека. Е. Дукова

16929. **Синтез с плавлением в пламени и свойства больших монокристаллов. Кристаллы окиси никеля. Накадзуми** (ベルヌーイ法による酸化ニッケル業結晶の合成. 中住讓秀), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1304—1308 (японск.)

16930. **Изучение роста кристаллов, подвергнутых местной деформации, из раствора. Вильямс** (A study of the growth of crystals from solution when subjected to local deformation. Williams Anne P.), Philos. Mag., 1957, 2, № 17, 635—638 (англ.)

Исследовалось влияние местных деформаций на процесс роста кристаллов KH_2PO_4 и $Pb(NO_3)_2$ из водн. р-ра. Деформация кристаллов производилась тонкой стеклянной иглой. Слои роста наблюдались фазоконтрастным методом. В месте деформации кристалла образовался центр роста, который во многих случаях был активнее старых центров. Из центра деформации наблюдался как спиральный рост, так и рост замкнутыми террасами. Описанным способом можно контролировать расположение центра роста при искусств. выращивании кристаллов. Е. Понятовский

16931. **Рост кристаллов при химическом замещении. Госвами** (Crystal growth in chemical displacement. Goswami A.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 5, B186—B190 (англ.)

Электронографически исследовано осаждение Ag, Ni и Cu на поверхности монокристаллов Cu и Fe при хим. замещении в р-рах электролитов. Ориентированный рост наблюдался при осаждении Ag и Ni, беспорядочный — при осаждении Cu на Fe. Последнее объясняется повышенной скоростью осаждения Cu, вызванной значительной разностью электрохим. потенциалов Cu и Fe. Процесс роста кристаллов при замещении рассматривается зависящим не только от состава ванны, но и от замещаемого металла. Е. Спектор

16932. **Эпитаксический рост тонких металлических пленок, напыленных на плоскости спайности щелочных галогенидов и других кристаллов. Диксит** (Epitaxial growth of thin evaporated metallic films on cleavage surfaces of alkalihalides and other crystals. Dixit K. R.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 2, 117—120 (англ.)

Предложена теория эпитаксич. роста напыленных металлов на монокристаллич. субстрате, являющаяся развитием теории (Philos. Mag., 1933, 16, 1049) об ориентированном росте на аморфном субстрате. Показано, что наблюдаемая кристаллич. структура и ее ориентировка являются суммарным результатом воздействия сил температурной ориентации и сил притяжения типа ван-дер-ваальсовых. Автор указывает, что большинство эксперим. данных, во всяком случае качественно, согласуется с его теорией.

В. Франк-Каменецкий

16933. **О получении монокристаллов кремния. Петров Д. А., Кекуа М. Г., Хвостикова В. Д., Шашков Ю. М., Сучкова А. Д.** В сб.: Вопр. металлургии и физ. полупроводников. М., АН СССР, 1957, 41—46

Сообщается о получении монокристаллов (М) Si методом вытягивания (1) и методом зонной перекристаллизации (2). В случае 1 плавка осуществлялась в вакууме (10^{-4}—10^{-5} *мм* рт. ст.) в кварцевом тигле; нагреватель приготовлен из спектрально чистого графита по форме тигля; тигель и затравка вращаются. Использовался Si, полученный восстановлением $SiCl_4$ цинком; содержание Al, Mg, Zn — тысячные доли процента. Обращается внимание на чистоту монокристальной затравки и надлежащее оплавление ее перед вытягиванием. При этих условиях М получается обычно после 1—3 вытягиваний. Механич. примеси и пленка моноокиси, появляющаяся на поверхности расплава, мешают росту М. Отмечается важность соблюдения температурного режима. Полученные М имели уд. сопротивление 15 *ом см*; перетягивание слитка не улучшало качества М. В случае 2 использовались образцы, полученные способом 1, диам. 6—12 и длиной 230 *мм*. Образец находился в вакууме, центрировался и в процессе переплавления вращался. Расплавленная зона продвигалась со скоростью 2 *мм/мин*. М получались обычно после 1-го прохода, уд. сопротивление 30—60 *ом см*. Указано на необходимость равномерного прогрева зоны при достаточном ее перегреве.

И. Аникин

16934. **Выращивание и поглощение света кристаллами SrS. Чероф, Окрасинский, Келлер** (Growth and optical absorption of SrS single crystals. Cheroff G., Okrasinski M., Keller S. P.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 330—331 (англ.)

Получены монокристальные пластинки (1×1 *мм*) из расплава SrS при 2600—2800° и иглы ($5 \times 0,1$ *мм*) при сублимации при 2150° и давлении в обоих случаях 1 *атм*. Плавление и охлаждение в обоих случаях проводилось в высокотемпературной печи с нагревателем в виде графитовой трубки, расположенным в спец. арматуре под колпаком. Т-ра измерялась оптич. пирометром. Исследованы более крупные и свободные от частиц графита пластинки. По дебаеграммам (с применением рентгеновского спектрографа) и спектрам поглощения подтверждено отсутствие примесей. Полоса пропускания начинается около 290 *мμ* с максимумом около 306 *мμ*; разрыв энергии 4,1 *эв*.

И. Аникин

16935. **О первичной кристаллизации в системе Sn — Bi. Янагихара, Каваниси** (On the primary crystallization of the system Sn — Bi. Yanagihara Tadashi, Kawanishi Rokurō), Sci. Repts Res. Insts. Tohoku Univ., 1954, A6, № 6, 557—564 (англ.)

Изучалась вязкость η и морфология кристаллов (К) в системе Sn — Bi при различном содержании компонентов. Использовался вращающийся вискозиметр. Расплав каждого состава перегревался выше т-ры ликвидуса на 20°, измерения η проводились при т-ре на 5° ниже соответствующей точки ликвидуса. Приведены кривые изменения η в зависимости от времени кристаллизации: η растет, достигает максимума, затем несколько снижается и остается постоянной и равновесной. Чем ближе состав сплава к эвтектике, тем больше значение η в положении равновесия. С уменьшением т-ры, при которой ведется измерение, т. е. с увеличением переохлаждения, η растет. Установлено, что размеры первоначально образующихся К уменьшаются с увеличением содержания Sn. Рост К начинается, когда устанавливается максим. η, и достигает наибольшей величины при равновесном значении η. Чем больше состав сплава отличается от эвтектики, тем заметнее выражена тенденция к росту К. С увеличением переохлаждения кол-во К увеличивается, а их размеры уменьшаются. И. Аникин

16936. **Волокнистый рост на металлах при нагревании. Арнолд, Кунс** (Filamentary growths on metals at elevated temperatures. Arnold S. M., Koonce S. Eloise), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 8, 964 (англ.)

Установлено, что на поверхности многих металлов (латунь, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Pb, Mg, W и др.), раскатанных в тонкие листы (0,02 *см*), при нагревании образуются волокнистые кристаллы (ВК) длиной 1—2 μ,

различимые в электронный микроскоп (1—2 μ в дл.). Образцы нагревались на воздухе в кварцевой трубке в интервале 200—700° и в течение различного времени (до 2500 час.). Точно не установлен состав ВК. Так как нагревание велось на воздухе, предполагается, что это могут быть окислы. Особый интерес поэтому представляет исследование ВК на благородных металлах. Для Au, напр., не обнаружено связи между т-рой и скоростью роста, максим. размерами кристаллов и временем, необходимым для заметного роста. И. А.

16937. **Двойникование и таблитчатый рост кристаллов бромистого серебра. Берриман, Херц** (Twinning and the tabular growth of silver bromide crystals. Berriman R. W., Herz R. H.), Nature, 1957, 180, № 4580, 293—294 (англ.)

Образование в фотографич. эмульсиях кристалликов AgBr таблитчатой формы с симметрией 3 объяснено двойникованием по оси [111] и различием у двойника скоростей роста боковых граней с различными кристаллографич. символами. На лауэграммах монокристаллов AgBr размером 30—50 μ обнаружено в ряде случаев двойникование по оси [111]. И. Ямзин

16938. **О возникновении волнистых линий скольжения в кристаллах хлористого серебра. Шаскольская М. П., Кочнов В. Е.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 5, 1061—1062

16939. **Ориентированные нарастания галенита и халькопирита на пирротине из Трепча. Вюльте** (Orientierte Aufwachsungen von Bleiglanz und Kupferkies auf Magnetkies von der Trepča. Vultée Joachim v.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 6, 129—134 (нем.)

На розеткообразных агрегатах таблитчатых кристаллов пирротина (I) из Трепча (Югославия) обнаружены ориентированные нарастания кристаллов галенита (II) и халькопирита (III). II образует ориентированные нарастания на базопинакоиде I по закону [0001]/[001]; [10$\bar{1}$0]/[100]. При сопоставлении структур этих минералов выявляется эпитаксич. природа срастания, связанного с наличием двумерной аналогии решеток при общем S-слое: $5/2 \cdot a_I = 8{,}595$ А $\approx 3/2 \cdot a_{II} = 8{,}885$ А ($\Delta = 3{,}3\%$). Приведены соображения о необходимых для осуществления данного срастания деформациях решетки в контактирующей плоскости. Ориентированные срастания I и III в образцах из Трепча встречены в виде эпигенетич. нарастаний III на базопинакоиде I по закону (0001) / (112); [$\bar{1}2\bar{1}$0] / [$\bar{1}$10]. В. Франк-Каменецкий

16940. **Наблюдение линий спиральных дислокаций в кристаллах флюорита. Бонтинк, Амелинкс** (Observation of helicoidal dislocation lines in fluorite crystals. Bontinck W., Amelinckx S.), Philos. Mag., 1957, 2, № 13, 94—96 (англ.)

16941. **Деформационные текстуры кубических гранецентрированных металлов. Бунге** (Deformationstexturen kubisch flächenzentrierter Metalle. Bunge H.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 7, 230 (нем.)

16942. **Графитовые усы. Мейер** (Graphite whiskers. Meyer Lothar), Z. Kristallogr., 1957, 109, № 1, 61—67 (англ.; рез. нем.)

Описываются тонкие нитевидные кристаллы графита, так называемые усики, полученные при нагревании угольной нити до 2000—2500° в атмосфере H_2, C_2H_2, CH_4 и C_2H_6. Наиболее крупные образцы достигали 1,3 *мм* длины и 0,1 *мм* в диаметре. Структура образцов исследовалась рентгенографически (λ Co) и в поляризованном свете. Кристаллы обнаружили фибровую структуру, плоскости графитовых чешуек расположены в основном параллельно оси усика. Это объяснено диффузией атомов C вдоль границы между усом и нитью. Е. Дукова

16943. **Своеобразная форма углеродных кристаллических сростков. Сизов А. П.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1135—1141

Твердые высокоуглеродистые остатки пиролиза московского бытового газа в электромагнитном поле высокой частоты при т-ре ~1600° представляют собой характерные сростки конич. стерженьков с волнистой поверхностью длиной ~0,8 *мм*, диам. от ~0,03 до 0,09 *мм*, ориентированные в направлении потока газа. По содержанию C, рентгенографич. характеристикам, высокой плотности эти образования близки к «блестящим углям». Л. Разумова

16944. **К образованию двойников в сублимированных слоях галогенидов щелочных металлов типа NaCl, полученных испарением. Людеман** (Zur Zwillingsbildung in aufgedampften Alkalihalogenid-Schichten vom NaCl-Typ. Lüdemann Heinz), Z. Kristallogr., 1957, 108, № 5-6, 397—418 (нем.; рез. англ.)

При помощи модели, в которой ионы представляются неподвижными шарами, дается геометрич. объяснение обнаруженному ранее образованию двойников по (111) в тонких слоях типа NaCl, конденсированных на однотипную или чужеродную подложку. Расчет ведется по методу приближений Франка. Установлено, что на идеальном кристалле возникновение двойникового слоя маловероятно. Только ступеньки и трещины хотя бы атомарной ширины, параллельные [110], инициируют двойникование. Реальный кристалл-подложка всегда изобилует этими дефектами гораздо бо́льших размеров. В. Косевич

16945. **Тензоры четвертого порядка и точечная симметрия. Ле-Корр** (Tenseurs du quatrième ordre et symétrie ponctuelle. Le Corre Y.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 1—3, 80—83 (франц.)

Приводится составленная автором таблица компонент тензоров 4-го порядка, подчиняющихся симметрии точечных групп кристаллов и предельных кристаллографич. групп. И. Ж.

16946. **Кристаллографические вычисления в матричной форме. Кюрьен** (Calculs cristallographiques en notation matricielle. Curien H.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 1—3, 49—58 (франц.)

Показано, что матричная форма записи облегчает решение задач кристаллографич. вычислений в низкосимметричных кристаллах и особенно в трикл. сингонии. Описано нахождение кристаллографич. направлений и углов таким методом для некоторых кристаллов. И. Ж.

16947. **К кристаллографическим углам висмута и сурьмы. Виккерс** (Further contribution to the crystallographic angles for bismuth and antimony. Vickers W.), J. Metals, 1957, 9, № 7, Sec. 2, 827—828 (англ.)

Отмечено, что угол между «куб.» осями, соответствующими ромбоэдрич. решетке Bi, равен 92°26′, а не 87°34′, как ошибочно указывалось ранее (РЖХим, 1957, 43900). В связи с этим пересчитаны значения кристаллографич. углов в решетках Bi и Sb, а также приведена стандартная [111] стереографич. проекция для указанных в-в. А. Б.-З.

См. также: Рентгенограф. исслед. 16777, 17162, 17308, 17334, 17339, 17340, 17344, 18627. Электроногр. исслед. 17303. Электронно-микроскопич. исслед. 17203, 18637. Магнитный резонанс 16816, 16818. Фазовые превращения, полиморфизм 17011, 17014, 17015. Термодинамика 16989, 16990, 17010. Магнитные св-ва 16827, 16828, 16830. Спектр и др. оптич. св-ва 16775, 16787, 16800, 16802, 16804, 16820. Кристаллохимия 16680. Природа хим. связи 16754, 16761. Приборы и оборудование 17688—17694, 18638

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

16948. К статистическому обоснованию теории «свободного объема». Ротт Л. А. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1468—1473 (рез. англ.)

В отличие от известных в литературе частичных функций распределения, дающих вероятности конфигураций различных групп молекул и относящихся непосредственно к конфигурационному пространству всей системы, в данной работе вводится система частичных функций распределения, относящихся к отдельным «ячейкам» конфигурационного пространства. Эта последовательность функций распределения оказывается двойной (двухиндексной), так как введенные функции учитывают условные вероятности: определенная конфигурация произвольной группы молекул в одной ячейке сопровождается определенным набором конфигураций в других ячейках. Исходя из конфигурационной части общего гиббсовского распределения для всей системы, выводятся интегро-дифференциальные ур-ния, которым должны подчиняться указанные функции распределения. Использование введенной последовательности функций распределения позволяет выдвинуть новую статистич. схему изучения конденсированных систем и, в частности, сжатого газа, без привлечения искусственно усложненных модельных представлений обобщенной теории «свободного объема». Резюме автора

16949. Молекулярная структура и плотность органических жидкостей. Равикович С. Д. (Молекулярна структура і густина органічних рідин. Равікович С. Д.). Доповіді АН УРСР, 1957, № 4, 328, 330 (укр.; рез. русск., англ.)

Предложена модификация ф-лы Стюарта для плотности жидкости в виде $\rho = (z+1)\,Mm / v_z$, где M — мол. вес, m — масса атома водорода, v_z — объем первой координационной сферы, z — координационное число; для z предложена ф-ла $z = v_z / v_i - 1$, где v_i — приходящийся на 1 молекулу объем. Эти ур-ния выражают ρ и z в терминах мол. структуры и не содержат произвольных постоянных. Они дают удовлетворительное совпадение с опытом для гексана, гептана, октана, метанола, этанола, бутанола, бензола, воды и CCl_4, для которых имеются рентгенографич. данные. В. Урбах

16950. Неидеальность жидких растворов орто- и параводорода. Фридман (Nonideality of liquid ortho-parahydrogen solutions. Friedman Harold L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 220—223 (англ.)

Предлагается метод расчета термодинамич. функций систем жидкость — пар для случая, когда избыточная по сравнению с расчетами по теории идеальных р-ров свободная энергия системы $\mathfrak{G}$ связана с мол. долей x одного компонента соотношением: $\mathfrak{G}/x(1-x) = \text{const}$, и когда коэф. летучести пара при заданных давлении и т-ре не зависит от состава. Проверка метода на р-ре C_6C_6-CCl_4 дала хорошее согласие с измерениями. Экспериим. данные для р-ров орто- и параводорода (Woolley и др., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1948, 41, 379) использованы для расчета термодинамич. функций этих р-ров; для величин, избыточных по сравнению с расчетами по теории идеальных р-ров, найдено для 20° К: $H_{изб} = 3{,}07\,x\,(1-x)$ *кал/моль* и $S_{изб} = 0{,}097\,x\,(1-x)$ *кал/моль град* (x — мол. доля ортоводорода). Результаты согласуются с отмеченной Уолли и др. асимметрией во взаимодействии молекул орто- и параводорода. В. Цукерман

16951. Об уравнении состояния газа и жидкости. Милосавлевич (Sur l'équation d'état des gaz et des liquides. Milosavliévitch Dragolioub), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 13, 1050—1051 (франц.)

Дополнительное сообщение к опубликованной ранее работе автора (C. r. Acad. sci., 1947, 225, 671). В. Ц.

16952. Метод проверки уравнения состояния газов при высокой температуре. Семенов С. С., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 841—843

Предложен метод проверки ур-ния состояния и определения энергии диссоциации и ионизации газов в ударной трубе, при котором наряду со скоростью ударной волны измеряется угол присоединенного косого скачка на клинообразных моделях различного угла раствора. Этот метод свободен от недостатков других методов и имеет ряд достоинств: 1) отношение плотности в косом скачке уплотнения весьма чувствительно к энергии диссоциации и ионизации; 2) при наличии потока достаточной продолжительности неравновесность не оказывает заметного влияния на величину угла присоединенного косого скачка; 3) этот угол слабо зависит от скорости набегающей ударной волны, а также от давления в покоящемся газе перед ней; 4) значительно ослабляется влияние пограничного слоя на стенках трубы; 5) основными эксперим. данными являются угловые величины, которые можно измерить достаточно просто и точно; 6) метод универсален и может быть использован для проверки ур-ния состояния любого газа в широком диапазоне т-р и давлений. Произведена проверка для азота и показано, что энергия диссоциации азота $D_{N_2} = 9{,}76$ *эв* (по данным Энергетического ин-та АН СССР) и основанные на этом значении термодинамич. функции воздуха весьма близки к истинным. В. Урбах

16953. Анализ термодинамических свойств аргона, азота и аргоно-азотной смеси методами статистической термодинамики. II. Роговая И. А., Ишкин И. П., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 3, 573—581

Данные по изотермич. дроссель-эффекту при нулевом давлении использованы для определения постоянных ε_0 и σ в потенциале Леннард-Джонса $\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0\,[(\sigma/r)^6 - (\sigma/r)^{12}]$ для Ar и N_2. Найдено для Ar $\varepsilon_0 = 17{,}5 \cdot 10^{-15}$ *эрг*, $\sigma = 3{,}395$ А по измерениям авторов и для N_2 соответственно $12{,}6 \cdot 10^{-15}$ *эрг* и 3,89 А по другим данным. Постоянные смесей вычислялись по правилам $\varepsilon_{0(см)} = \varepsilon^{x}_{0(1)}\varepsilon^{(1-x)}_{0(2)}$, $\sigma_{см} = x\sigma_1 + (1-x)\,\sigma_2$, где x — молярная доля Ar в смеси. Методами статистич. термодинамики на основе полученных постоянных рассчитаны для N_2, Ar и смеси, содержащей 50% Ar, изотермич. дроссель-эффект при различных т-рах и нулевом давлении, уд. объем и изотермич. дроссель-эффект при давлении, близком к критическому. На примерах N_2, воздуха, O_2, Ar, CO, CH_4, Kr, Ne и Xe показано, что потенциал 12—6 Леннард-Джонса достаточно точно описывает энергию взаимодействия тех в-в, которые удовлетворяют условию равенства безразмерных крит. параметров: $3V$ (крит.) / $2\pi N\sigma^3$, kT (крит.) / ε_0 и P (крит.) σ^3/ε_0. Равенство этих параметров, вычисленных по потенциалу Леннард-Джонса с фиксированными показателями, является более надежным признаком термодинамич. подобия, чем, напр., равенство P (крит.) V (крит.)/RT (крит.). Предыдущ. сообщ. см. РЖХим, 1958, 330. В. Анзигитов

16954. Применимость соотношений Нернста — Эйнштейна и Стокса — Эйнштейна к расплавленному $NaNO_3$. Ян Лин (Validity of Nernst-Einstein and Stokes — Einstein relationships in molten $NaNO_3$. Yang Ling), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 601—602 (англ.)

Методом, примененным ранее к NaCl (РЖХим, 1957, 3891), анализируются эксперим. данные о подвижности Na^+ и NO_3^- в расплаве $NaNO_3$. Теплоты активации диффузии Na^+, NO_3^- и $Na^+NO_3^-$ найдены соответственно равными 4290; 4040 и 7610 *кал/моль*. Коэф. диффузии

Na^+ и NO_3^- рассчитаны также по ур-нию Стокса — Эйнштейна $D_i = kT / 6\pi\eta r_i$, причем для η взяты табличные данные и принято $r_{Na^+} = 0{,}98$ A, а r_{NO_3} подсчитан по длинам связей. Коэф. диффузии согласно ур-ниям Стокса — Эйнштейна и Нернста — Эйнштейна близки между собой, что указывает на применимость ур-ния Стокса — Эйнштейна к $NaNO_3$. Рассчитаны также числа переноса. Все результаты для 581; 601; 621; 641° К табулированы. В. Цукерман

16955. **Формулы для теплопроводности тройных газовых смесей.** Сривастава, Саксена (Formulas for thermal conductivity of ternary gas mixtures. Srivastava B. N., Saxena S. C.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 583—584 (англ.)

Измерения авторов (РЖХим, 1957, 65607) сопоставляются с расчетами тройных газовых смесей по обобщенной ф-ле Энскога (Keyes F. G., Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1951, 73, 597) и по предлагаемой авторами обобщенной ф-ле Линдсея — Бромли: $K = K_1 / (1 + A_{12}x_2/x_1 + A_{13}x_3 / x_1) + K_2 / (1 + A_{23}x_3 / x_2 + A_{21}x_1 / x_2) + K_3 / (1 + A_{31}x_1/x_3 + A_{32}x_2 / x_3)$, где K_i — теплопроводности чистых компонент,

$$A_{ij} = j\left\{1 + \left[\frac{\eta_i}{\eta_j}\left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{(1+S_i/T)}{(1+S_i/T)}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}^2 \frac{(1+S_{ij}/T)}{(1+S_i/T)},$$

η_i и S_i — соответственно их вязкости и константы Сезерленда, $S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2}$. Вторая ф-ла дает лучшее совпадение с наблюдениями, чем обобщенная ф-ла Энскога, при условии, что входящие в ф-лу характеристики бинарных смесей взяты из опыта. В. Цукерман

16956. **Теплопроводность некоторых органических жидкостей.** Пейджри, Сент-Клэр, Сиббитт (The thermal conductivity of organic liquids. Pagerey P. F., St. Clair C. R., Sibbitt W. L.), Trans ASME, 1956, 78, № 6, 1169—1172. Discuss., 1172—1173 (англ.)

В результате измерения теплопроводности k (в *кал/сек см град*) установлена справедливость соотношения: $k = k_{70} + A(70 - t)$ со следующими значениями постоянных k_{70} (в *кал/сек см град*; 1-е число) и A (2-е число; в скобках указаны интервалы т-р, в которых производились измерения): винилацетат 319; 1,025 (23—67); этилацетат 300; 0,775 (23—69); бутилацетат 289; 0,478 (18—90); адипонитрил 401; 0,375 (23—77); акрилонитрил (коммерч.) 359; 0,90 (23—54); акрилонитрил (дистил.) 352; 0,90 (23—72); дибутилфталат 315; 0,375 (22—90); метилметакрилат 300; 0,92 (22—90); диметилформамид 397; 0,825 (23—92); диметилацетамид 403; 0,325 (22—77). В. Цукерман

16957. **О диэлектрической релаксации в полярных жидкостях.** Шрёдер (Zur dielektrischen Relaxation polarer Flüssigkeiten. Schröder Rolf), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 9, 731—735 (нем.)

Резонансным методом исследовались диэлектрич. свойства р-ра α-бромнафталина при конц-иях 1; 5; 10 и 20 вес.% в CCl_4 в интервале длин волн 1—35 *см* при 20°. Обнаружено систематич. отклонение от теории Дебая, увеличивающееся с увеличением конц-ии. Результаты хорошо описываются теорией Фрёлиха. В. Цукерман

16958. **Точка просветления и анизотропия молекулярной поляризуемости жидко-кристаллических веществ.** Майер, Заупе (Klärpunkt und Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit kristallin-flüssiger Substanzen. Maier W., Saupe A.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 8, 668—669 (нем.)

Указывается, что при объяснении явлений в жидкокристаллич. в-вах обычно недостаточно учитывается роль дисперсионных сил между молекулами, обладающими значительной анизотропией поляризуемости, тогда как с этими силами, по-видимому, связано наличие дальнего порядка в расположении осей молекул и некоторые закономерности в относительном расположении точек просветления у различных в-в. Выигрыш энергии, возникающий благодаря дисперсионным силам при дальней упорядоченности, тем больше, чем больше анизотропия поляризуемости. На основе этих представлений авторы, анализируя эксперим. данные, отмечают, что: 1) молекулы в-в с нематич. фазами имеют удлиненную форму; такая форма молекул благоприятствует упорядочивающему действию дисперсионных сил; 2) молекулы почти всех в-в с жидко-кристаллич. фазами имеют некоторую среднюю часть, состоящую из сопряженных двойных связей (напр., 2 фенильных кольца, связанных группами —N=N—, —CH=N— и др.); эта средняя часть благодаря своим π-электронам усиливает анизотропию поляризуемости; поэтому каждое нарушение плоского расположения ароматич. колец приводит к понижению точки просветления вплоть до полного исчезновения жидко-кристаллич. фазы (РЖХим, 1955, 31069); 3) рассматриваются в-ва с жидко-кристаллич. фазами, молекулы которых содержат 2 или 3 фенильных кольца, линейно связанных между собой указанным выше образом; если на конце такой молекулы ввести в качестве заместителя в пара-положение группу CH_3O, то точка просветления значительно повышается, тогда как присоединение группы $CH_3—CH_2$ либо совершенно не оказывает влияния на точку просветления, либо оказывает незначительное влияние; этот эффект также объясняется анизотропией поляризуемости; 4) в гомологич. рядах, в которых «крыльевые группы» R или R′ представляют собой ряд *н*-алкильных групп, точка просветления периодически колеблется по мере увеличения длины парафиновой цепи; это связано с периодич. колебаниями анизотропии поляризуемости. В. Цукерман

16959. **Попытка обнаружить инфракрасное поглощение в жидком гелии.** Бэрд, Эдуардс, Флеминг (An attempt to detect infrared absorption in liquid helium. Baird D. C., Edwards M. H., Fleming G.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 7, 818—819 (англ.)

На ИК-спектрофотометре Бекмана измерен спектр поглощения ИК-радиации в области 1—4 μ в жидком He при 2,068 и 4,216° К. Выделяемый спектральный участок был равен 0,015 μ в области 1 μ и 0,2 μ в области 4 μ. He помещался в кювете, окруженной He-баней. Давление He равнялось 60 *мм* рт. ст. Определялось поглощение в присутствии и отсутствие He в кювете при одинаковых т-рах кюветы. Результаты опыта показали, что поглощение ИК-радиации в гелии ниже 3,5% (погрешность измерения). Ю. Кутев

16960. **Обмен энергией при соударениях молекул в газах: применение спектрофона для изучения релаксационных процессов в двуокиси углерода.** Джейкокс, Бауэр (Collisional energy exchange in gases. Use of the spectrophone for studying relaxation processes in carbon dioxide. Jacox Marilyn E., Bauer S. H.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 833—844 (англ.)

Рассматриваются 3 модели мол. соударений, соответствующий им потенциал взаимодействия и его значение в процессе обмена энергий между поступательными и вращательными степенями свободы. Формулируются некоторые правила отбора и обсуждаются методы теоретич. расчета среднего числа соударений Z_{10}, необходимого для возбуждения колебательного состояния молекулы. Существенное изменение времени релаксации τ при введении некоторых дополнительных в-в свидетельствует о влиянии на процесс обмена энергией хим. природы соударяющихся молекул.

Как показывает опыт, Z_{10} зависит от частоты низшего колебательного состояния молекулы. Обсуждаются вопросы, связанные с наличием одного или нескольких времен релаксации, параллельное и последовательное возбуждение и дезактивация колебательных состояний, перечисляются также различные методы эксперим. определения τ. Подробно рассматривается оптико-акустич. метод возбуждения звуковых колебаний при освещении газа прерывистым инфракрасным излучением и сконструированный на этом принципе прибор — спектрофон, предназначенный для анализа процессов возбуждения колебательных состояний молекул CO_2. Приводятся общая схема прибора, устройство измерительной кюветы, блок-схема электронной части прибора и методика расчета τ на основании эксперим. данных. Табулированы результаты расчета τ для сухой и влажной CO_2 для смеси $CO_2 + H_2$, для N_2O и C_2H_6. Величина τ, характеризующая деформационные и валентные колебания молекулы CO_2, заключена в пределах от 1,0 до 1,5 μсек. Не получено указаний о существовании в случае CO_2 величин τ, больших 10^{-5} сек., хотя теория, исходящая из параллельного механизма дезактивации, предсказывает для высших колебательных состояний значительно большие τ. Добавка к CO_2 водорода существенно снижает τ. Среднее значение τ для N_2O ~0,8 μсек, для C_2H_6 ~1,3 μсек. Б. Кудрявцев

16961. Ультразвук и передача энергии при соударениях молекул. Херцфельд, Гриффинг (Ultrasonics and the transfer of energy by collisions. Herzfeld Karl F., Griffing Virginia), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 844—849 (англ.)

Теоретически рассматривается влияние на скорость и поглощение звука в газах конечной скорости установления равновесного распределения энергии между внешними и внутренними степенями свободы движения молекул. Табулированы определенные на основании акустич. измерений величины времен релаксации, которые при комнатной т-ре и атмосферном давлении изменяются от $0{,}7 \cdot 10^{-8}$ сек. (гексан) до $3 \cdot 10^{-3}$ сек. (кислород). Излагаются основы квантовой теории релаксации и приводится ур-ние для расчета числа мол. соударений (Z), необходимых для того, чтобы отклонение распределения энергии от равновесного уменьшалось в e раз. Рассчитанные значения Z совпадают с экспериментальными в границах множителя от 0,25 до 4. Согласно акустич. измерениям, для молекул органич. соединений переход из низшего колебательного состояния в нормальное требует не меньше 30 (во многих случаях несколько сотен) соударений, что значительно превосходит величины, следующие из данных хим. кинетики, согласно которым эффективность передачи колебательных квантов при соударении близка к единице. Обсуждаются возможные причины этого расхождения. Б. Кудрявцев

16962. Поправки, специфические для поглощения звука газами в трубах. Шилдс, Лейгман (Tube corrections in the study of sound absorption. Shields F. Douglas, Lagemann Robert T.), J. Acoust. Soc. America, 1957, 29, № 4, 470—475 (англ.)

При изучении релаксационных явлений в газах методом определения поглощения звука необходимо точно знать величину классич. поглощения, обусловленного теплопроводностью и вязкостью, а также поглощения в пристеночном слое трубы, куда газ помещается в процессе эксперимента. Классич. поглощение в этом случае рассматривается как поправка при оценке истинного поглощения, связанного с релаксационным механизмом. Поглощение и скорость звука измерялись в Ar, N_2 и CO_2 в сравнительно широком диапазоне частот при различных давлениях и т-рах. Для этого в трубку диам. 1,73 *см*, наполненную исследуемым газом, были помещены микрофон и излучатель, работающие на принципе ленточного микрофона. Источник звука мог перемещаться вдоль трубки, а приемный микрофон оставался неподвижным. Для определения поглощения звука измерялось затухание амплитуды колебаний вдоль трубки. Установлено, что наблюдаемое поглощение весьма точно совпадает с вычисленным по классич. ф-ле Кирхгофа для свободной плоской волны для Ar в интервале т-р от 0° до 200° и для N_2 в интервале 0°—150°. Подчеркивается, что в рамках поставленных опытов поглощением в пристеночном слое можно пренебречь по сравнению с классич. поглощением. Указывается, что незначительные расхождения между эксперим. значениями поглощения звука в газах в трубах и значениями поглощения, вычисленными по ф-ле Кирхгофа, которые отмечались в более ранних работах, могут быть объяснены ошибкой эксперимента. Л. Лямшев

16963. О распространении ультразвуковых волн конечной амплитуды в жидкостях. Красильников, Шкловская-Корди, Зарембо (On the propagation of ultrasonic waves of finite amplitude in liquids. Krassilnikov V. A., Shklovskaya-Kordy V. V., Zarembo L. K.), J. Acoust. Soc. America, 1957, 29, № 5, 624—647 (англ.)

При частоте 1,5 *Мгц* термоэлектрич. приемником определена зависимость коэф. поглощения α от интенсивности (0,3—9 *вт/см*^{2}) в ряде жидкостей: этиловом (I) и метиловом (II) спиртах, толуоле (III), дистил. воде (IV), трансформаторном масле (V) и глицерине (VI). Наблюдалось увеличение α по сравнению с α, определенным при малых амплитудах, на два порядка в I—III; несколько меньшее в IV и незначительное, в несколько раз, в V, VI. Результаты измерения α качественно соответствуют выводам приближенной теории Фокса и Уоллеса (РЖФиз, 1955, 22932): увеличение поглощения пропорционально звуковому давлению и в более вязких жидкостях увеличение α больше, чем в менее вязких. Для выяснения роли кавитации были проведены измерения α в воде и метиловом спирте при избыточном статич. давлении до 15 *кг/см*^{2}; в пределах ошибки измерения (15—20%) различия в поглощении не было. В воде и трансформаторном масле при различных интенсивностях (0,5—7,8 *вт/см*^{2}) по мере распределения наблюдалось искажение формы бегущей волны, синусоидальной у источника звука. В качестве приемников использовались кварцевые пластины с резонансными частотами, соответствующими частотам гармоник (3 и 4,5 *Мгц*); для устранения стоячей волны между излучателем и приемником помещалась поставленная косо медная пластинка-фильтр, «прозрачная» в некоторой мере для гармоники и отражающая волны других частот; для этой же цели применялись приемники с поверхностью, затянутой резиной. Абс. интенсивности гармоник были определены радиометром с учетом характеристик фильтра. Вторая и третья гармоники нарастают по мере удаления от источника звука, достигают максимума (стабилизируются) и затем убывают. Вблизи области стабилизации второй гармоники (20 *см*) относительные интенсивности гармоник в воде: $y_2/y_1 = 6\%$, $y_3/y_1 = 4\%$; на 40 *см* $y_2/y_1 = 11\%$, $y_3/y_1 = 6\%$ при интенсивности у источника 7,8 *вт/см*^{2}. Л. Зарембо

16964. Диффузия ртути в аморфном селене. Штеб, Юргенсен, Магун (Diffusion von Quecksilber in amorphes Selen. Steeb S., Jürgensen K. H., Magun S.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 6, 763—767 (нем.)

Свободно лежащая пластинка аморфного (красного) Se толщиной 1 μ приводилась в соприкосновение с парами Hg при определенном давлении в отсутствие

каких-либо других газов и наблюдалось изменение электрич. сопротивления пластинки со временем. После некоторого увеличения сопротивления наступает резкое его уменьшение; при этом преобладает электронная проводимость. Расчеты коэф. диффузии Hg в аморфном Se по эксперим. данным дали величину 0,17—2,8 *см²/мин.* Из измерений температурного коэф. сопротивления и эффекта Холла построена зонная модель аморфной системы Hg—Sn. Измерения конц-ии с помощью радиоактивного Hg показали, что атомы Hg в среднем увеличивают число электронов проводимости. Указывается, что результаты работы могут быть в принципе использованы для измерений давления ртутных паров $> 10^{-6}$ *мм* рт. ст.

В. Цукерман

16965. **О равновесиях и структуре жидкой серы. Шервен** (Über Gleichgewichte und Struktur des flüssigen Schwefels. Skjerven O.), Kolloid-Z., 1957, 152, № 1, 75—76 (нем.)

Автор развивает общую теорию жидкой серы. Главным компонентом вязкой серы является хим. соединение с внутренними связями $S_\iota = S_\pi$ и S_μ-групп (цепных бирадикалов S_8). Приводится объяснение факторов, которые не могли быть объяснены при помощи теории Фосса (Foss, Acta chem. scand., 1950, 4, 404).

Т. Захарова

16966. **Атомные цепи и тонкое строение стекла. Тарасов В. В.**, Ж. техн. физики, 1957, 27, № 7, 1521—1533.

См. также РЖХим, 1958, 13687.

См. также: Межмол. взаимодействие 16733—16735, 16821—16827, 16836. Строение и физ. характеристики 16820

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

16967. **Выход продуктов деления U^{235} в редкоземельной области. Горшков В. К., Иванов Р. Н., Кукавадзе Г. М., Реформатский И. А.**, Атомн. энергия, 1957, 3, № 7, 11—14

Интегральным масс-спектрографич. методом в смеси редкоземельной фракции продуктов деления U^{235} определены выходы La^{139} (8,2 ± 0,8%), Pr^{141} (5,6±0,3%), Pm^{147} (2,9 ± 0,4%) и Pm^{149} (1,5 ± 0,3%). (Исходя из предложенной схемы образования ядер Sm^{147} и Sm^{148} $Sm^{149} \overset{n\gamma}{\longleftarrow} Sm^{147} \overset{\beta}{\longleftarrow} Pm^{147} \overset{n\gamma}{\longleftarrow} Pm^{148} \overset{\beta}{\longrightarrow} Sm^{148}$, авторы рассчитали сечения поглощения для ядер Pm^{147} ($\sigma_c = 90 \pm 20$ *барн*) и Sm^{147} ($\sigma_c = 1000 \pm 50$ *барн*). На основании р-ций $Pm^{149} \overset{\beta}{\longrightarrow} Sm^{149} \overset{n\gamma}{\longrightarrow} Sm^{150}$ оценена нижняя граница сечения поглощения для ядра Sm^{149} ($\sigma_c \geqslant 58\,000 \pm 9000$ *барн*).

И. Реформатский

16968. **Кривая распределения выходов по массам при делении природного U на нейтронах с *E* 14 *Мэв*. Канингхейм** (The mass — yield curve for fission of natural uranium by 14-MeV neutrons. Cuninghame J. G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 1, 1—5 (англ.)

Определено распределение выходов по массам продуктов деления U^{238} на нейтронах с *E* 14 *Мэв*. Облученный U растворяли в HNO_3, содержащей носители — осколочные элементы, и извлекали U экстракцией 20%-ным р-ром трибутилфосфата в керосине. Продукты деления выделяли по методу Крауча и Кука (РЖХим, 1957, 27214) и подвергали очистке обычными радиохим. методами. Активность измеряли проточным пропорциональным счетчиком с CH_4. Полученная кривая выходов сопоставлена с соответствующей кривой для деления U^{235} на нейтронах той же энергии. Число нейтронов деления 4 ± 0,5.

В. Левин

16969. **К вопросу о предельно допустимых концентрациях радиоактивных изотопов. Кач** (Zur Frage der maximal zulässigen Konzentrationen radioaktiver Isotope. Catsch A.), Atomkern-Energie, 1957, 2, № 5, 181—186 (нем.)

Для установления предельно допустимых конц-ий радиоактивных изотопов необходимы данные по задержке изотопов в организме, его распределению по органам, времени выведения. Сообщается об увеличении содержания Sr^{90} в скелетах детей за время с октября 1955 до октября 1956 г. с 0,21 до 0,34 μμкюри на 1 *г* Ca.

К. Аглинцев

16970. **Диффузия O^{18} и протий в смесях D_2O-H_2O. Адамсон, Ирани** (Diffusion of O^{18} and of protium in D_2O-H_2O mixtures. Adamson Arthur W., Irani Riyad R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2967—2968 (англ.)

Исследовалась диффузия (Д) O^{18} и Н в смесях H_2O-D_2O разного состава при 25°. Изотопный анализ проводился денситометрически, причем для определения O^{18} воду превращали в H_2O взаимодействием с медью с последующим восстановлением CuO^{18} стандартным водородом. Коэф. Д O^{18} изменяются с составом исследуемой смеси аналогично изменению вязкости, а коэф. Д Н имеет минимум при 50% D_2O, что связано с различием в механизмах Д О и Н.

И. К.

16971. **Новый период полураспада в семействе изотопов Sb. Бош, Мунчек** (New half-life in the family of antimony isotopes. Bosch H., Munczek H.), Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 983—985 (англ.)

При помощи сцинтилляционного спектрометра исследовано γ-излучение Sb, полученной при делении U, облученного дейтронами 26 *Мэв*. Найдены γ-лучи с энергиями (в *кэв*): 27,5 (характеристич. излучение Te), 60 ± 2, 248 ± 8, 310 ± 10, 417 ± 10, 463 ± 10, 560 ± 15? 685 ± 15, 772 ± 15, 900 ± 20, 1100 ± 20 и 1350 ± 20. γ-Лучи с энергиями (в *кэв*) 463 (100%), 772 (45%), 248 (26%), 310 (11%) и 60 (6%) имеют $T_{1/2}$ 88 ± 2 часа и приписаны Sb^{127}; γ-лучи с энергиями (в *кэв*) 685 (100%), 417 (26%), 900 (10%), 1100 (~5%) и 1350 (~1%) имеют $T_{1/2}$ 149 ± 4 часа и принадлежат неизвестному изотопу Sb. Наблюдались также γ-лучи с энергией 610 *кэв*, принадлежащие другому изотопу Sb с бо́льшим $T_{1/2}$

Ф. Караваев

16972. **Исследование короткоживущих изомеров Y^{88*} и Pb^{206*}. Кондуров И. А., Русинов Л. И., Черняев В. Б.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 12, 1461—1466

Исследовалось излучение короткоживущих изомеров в интервале 10^{-5}—10^{-1} сек. В качестве источника γ-излучения использовался синхротрон. Активность измерялась с помощью люминесцентного счетчика. Найден $T_{1/2}$ метастабильного состояния Pb^{206*}, равный 145 ± ± 10 μ сек. Для Y^{88*} $T_{1/2}$ 280 ± 15 μ сек. Y^{88*} получен при *K*-захвате Zr^{88} с $T_{1/2}$ 85 дней. Для оценки интегрального сечения образования метастабильного состояния Y^{88*} было измерено соотношение выходов $Y^{89}(\gamma, n)Y^{88*}$ и $Cu^{63}(\gamma, n)Cu^{62}$ ($T_{1/2}$ 10 мин.).

А. Ахматов

16973. **Периоды полураспада Co^{60}, Tl^{204} и Eu^{152}. Локкетт, Томас** (Half-lives of cobalt-60, thallium-204 and europium-152. Lockett E. E., Thomas R. H.), Nucleonics, 1956, 14, № 11, 127 (англ.)

Уточняются значения $T_{1/2}$, ранее опубликованные авторами (РЖФиз, 1954, 2406). В случае Co^{60} ошибка была вызвана неполным исключением влияния изменения давления и т-ры воздуха в электроскопе; исправленное значение, полученное при изменении двух препаратов

в течение 4,5 года: $T_{1/2}$ 5,20 ± 0,03 года, в согласии с наиболее точными измерениями других авторов. В препарате Tl^{204} обнаружена примесь неидентифицированного изотопа с $T_{1/2}$ 450 дней в кол-ве ~ 10% по начальной активности. Уточненное значение $T_{1/2}$ 12,7 ± 0,2 года Eu^{152} в согласии с прежним значением: 12,4 ± 4 года (длительность измерений 4 года). Ф. Караваев

16974. Обмен радиохлором между хлористым пиридинием и хлорангидридами кислот в хлороформе. Фрейзер (Exchange of radiochlorine between pyridinium chloride and acid chlorides in chloroform solution. Frazer M. J.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3319 (англ.)

Исследован обмен радиохлором Cl^{36} между хлористым пиридинием и BCl_3, PCl_3, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 и CH_3COCl. В условиях абс. безводности полный обмен происходит при 20° в течение времени разделения (3 мин.), достигаемого быстрой вакуум-дистилляцией хлорангидрида и хлороформа в ловушку, охлажденную до —80°. Контрольными опытами обмена с хлороформом не обнаружено. В случае BCl_3 выделен белый осадок (вероятно, $C_5H_5NH{+}BCl_4{-}$). Н. Рябцев

16975. Продукты присоединения, полученные при бомбардировке Та тяжелыми ионами. Чаккетт, Чаккетт (The addition products of heavy-ion bombardment of tantalum. Chackett K. F., Chackett G. A.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 3-4, 225—229 (англ.)

Проведено исследование активностей, полученных при бомбардировке Та ионами C^{12}, C^{13} и N^{14}, ускоренными до 60 *Мэв*. Найден изотоп Au^{189} с $T_{1/2}$ 42 мин., являющийся дочерним по отношению к Hg^{189} с $T_{1/2}$ 23±2 мин. $T_{1/2}$ Hg^{189} определен с помощью техники осаждения. Найдены также Au^{188} и Au^{187} с $T_{1/2}$ 4,5 и 15 мин. соответственно. Обнаружен ожидаемый Ir^{187} с $T_{1/2}$ 12 час. Г. Соколик

16976. Генератор для получения Ba^{137} из Cs^{137}. Невачек, Бофе, Андерсон (Isotope milker supplies Ba^{137} from parent Cs^{137}. Newacheck R. L., Beaufait L. J., Jr, Anderson E. E.), Nucleonics, 1957, 15, № 5, 122—125 (англ.)

Описан принцип конструкции генератора для получения Ba^{137} из Cs^{137}. В колонку высотой 10 *см* помещен катионит, содержащий Cs^{137}. Колонка соединена с полиэтиленовым сосудом с элюентом, используемым для вымывания Ba^{137}, которое осуществляется при помощи устройства типа шприца. После 20 извлечений Ba^{137} колонку с полиэтиленовым сосудом заменяют. Выдача продукта производится под небольшим давлением. В. Левин

16977. Экстракционное выделение четырехвалентного берклия. Пеппард, Молин, Мейсон (Isolation of berkelium by solvent extraction of the tetravalent species. Peppard D. F., Moline S. W., Mason G. W.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5—6, 344—348 (англ.)

Выделение Bk (4+) может быть осуществлено экстракцией ди-(2-этилгексил)-ортофосфорной к-той (I). Нейтронным облучением Pu был получен препарат Bk^{249}, содержащий примеси α- и β-излучателей, Препарат Bk окисляли до Bk (4+) (растворив его в свежеприготовленном р-ре 0,1—1,0 *M* $KBrO_3$ в 10 *M* HNO_3), встряхивали в течение 3 мин. при т-ре 22 ± 2° с 0,15 *M* р-ром I в *н*-гептане и реэкстрагировали восстановительным р-ром 8 *M* HNO_3 (или HCl) +1,5 *M* H_2O_2. Выход Bk^{249} ~ 97%, коэф. очистки от α- и β-примесей соответственно ~ $6 \cdot 10^3$ и $9 \cdot 10^5$. Изучены коэф. распределения (*K*) Bk (4+), Bk (3+) и Cm (3+). Оптимальными условиями для экстракции являются 10 *M* HNO_3 + 0,1 *M* $KBrO_3$ ($K = 1{,}9 \cdot 10^3$) и 10 *M* HNO_3 + 1,0 *M* $KBrO_3$ ($K = 1{,}8 \cdot 10^3$). Для (Cm (3+) в аналогичных условиях *K* соответственно равен $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}4 \cdot 10^{-3}$. Замена $KBrO_3$ на HJO_3 снижает выход Bk до 5%. И. Реформатский

16978. Приготовление обезвоженного сульфата железа, меченного Fe^{59}. Розен, Эйсдорфер (A note on the preparation of Fe^{59} tagged exsiccated ferrous sulfate. Rosen E., Eisdorfer I. B.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 3, 204 (англ.)

$FeCl_3$, меченный Fe^{59}, восстанавливают пропусканием в течение 1 часа SO_2 в р-ре HCl к-ты (~ 1 : 10). В том же р-ре растворяют $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, а затем осаждают $FeSO_4 \cdot 1^1/_2\ H_2O$ добавлением спирта. Кристаллы сушат при 50° и 30 *мм* рт. ст. Чистота продукта 99,5%, выход ~ 96%. В. Левин

16979. Измерение α-активности материалов, содержащих U и Th, при помощи сцинтилляционного счетчика. Сальветти, Беттинали, Альберти (Conteggio alfa su materiali emananti, contenenti uranio e torio, con contatore a scintillazione. Salvetti Franco, Bettinali Carlo, Alberti Giulio), Ricerca scient., 1957, 27, № 6, 1883—1888 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Возникающие при измерении α-активности затруднения, связанные с выделением эманации (в случае образцов, содержащих U или Th), устраняются помещением между счетчиком и препаратом тонкой мембраны из поливинилформиата. В. Левин

16980. Люминесцентный двухкристальный γ-спектрометр. Столярова Е. Л., Константинов И. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 12, 1430—1433

Описан γ-спектрометр с двумя кристаллами NaJ — Tl и фотоумножителями ФЭУ-С, основанный на регистрации комптон-электронов в совпадении с γ-квантами, рассеянными под определенным углом. Разрешающее время схемы совпадений $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ сек. Для исследования разрешающей способности и эффективности установки получены спектры электронов отдачи от монохроматических γ-лучей Hg^{203}, Cs^{137}, Co^{60}. Для линии 280 *кэв* Hg^{203} относительная полуширина равна 18,6%, для Cs^{137} 12% и для Co^{60} 9,8 и 9,5%. Эффективность описанного двухкристального спектрометра равнялась 0,1 для Co^{60} и 0,125% для Cs^{137}. В. Ионов

16981. Диффузия ионов таллия (ThC″) в воздухе. Болч, Данкан, Райан (Diffusion of thallium (ThC″) ions in air. Baulch D. L., Duncan J. F., Ryan J. P.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 2, 203—206 (англ.)

Коэффициент диффузии ионов ThC″ оценивался по результатам наблюдений пробега ионов, получивших толчок в результате α-распада ядра. Найдено при 760 *мм* рт. ст. в воздухе $D = 1{,}3 \cdot 10^4$ *см²/сек* и в Ar $D = 1{,}8 \cdot 10^4$ *см²/сек*. Из закона Фика выведена ф-ла, позволяющая по наблюдаемым величинам вычислить *D*. В. Цукерман

См. также: Радиоактивн. св-ва 16729, 16730. Введение в молекулу 17774, 18026—18028. Изотопные эффекты 16802, 17066, 17067. Изотопный обмен 17062, 17074, 17078, 17125, 17153. Измерение активности 17701, 18362, 18363, 18436. Приборы с радиоактивными датчиками 18252, 18256, 18257. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 17076, 17105, 17151, 17155, 17230, 17231, 17252, 17254, 17330, 17756, 17758, 17768; строения хим. соединений 16764, 16792, 16809, 16818, 16827; в физ. процессах 17033, 17158, 17262; в биохимии C^{14} 6929Бх, 6937Бх, 7100Бх, 7136Бх, 7184Бх, 7189Бх, 7207Бх, 7211Бх, 7216Бх, 7219Бх, 7225Бх, 7236Бх, 7387Бх, 7388Бх, 7397Бх, 7401Бх, 7403Бх, 7404Бх, 7415Бх, 7420Бх, 7526Бх, 7529Бх, 7530Бх, 7539Бх, 7552Бх, 7554Бх, 7630Бх, 7832Бх, 7847Бх; N^{15} 6933Бх; P^{32} 6805Бх, 7134Бх, 7231Бх, 7509Бх, 7511Бх, 7520Бх, 7549Бх, 7567Бх, 7580Бх, 7602Бх, 7612Бх, 7624Бх,

7626Бх, 8149Бх; S^{35} 7212Бх, 7524Бх, 7535Бх, 7537Бх, 7648Бх; Ca^{45} 7883Бх, 7971Бх; F^{59} 7101Бх, 7588Бх, 7603Бх; Co^{60} 6888Бх, 7697Бх; Cu^{64} 7558Бх, 7842Бх; Ba^{131} 7566Бх, J^{131} 7123Бх, 7130Бх, 7204Бх, 7726—7729Бх; Cs^{134} 7568Бх; Tl^{204} 7924Бх; общие вопр. 6972Бх; 7152Бх, 7153Бх, 7247Бх, 7661Бх, 7713Бх, 7714Бх, 7837Бх, 8038Бх в аналитич. химии 17621. Хим. технол. вопросы ядерной техники 18501, 18502. Изотопы в геохимии 17355, 17372, 17473. Защита от излучений 18435, 18437, 18438. Радиоакт. отходы 17253. Радиоактивные индикаторы 17240. Прибор для измерения изотопного обмена 17700. Мембраны для разделения изотопных смесей 17702. Действие излучения Co^{60} на высокополимеры 20240, 20241, 20248.

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

16982. **Перенос вещества в химических реакциях III. О переносе кремния при перепаде температур при помощи дигалогенидов кремния и о зависимости направления переноса от давления. Шефер, Морхер** (Chemische Transportreaktionen. III. Über den Transport von Silicium im Temperaturgefälle unter Mitwirkung der Silicium (II)-halogenide und über die Druckabhängigkeit der Transportrichtung. Schäfer Harald, Morcher Bernhard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 5-6, 279—291 (нем.)

Проведены опыты по переносу Si с помощью газообразных $SiCl_2$ (I), $SiBr_2$ (II) и SiJ_2 в трубке с перепадом т-р. I и II переносят Si от зон с высокой к зонам с более низкой т-рой. В системе Si — J при малых давлениях происходит перенос в более нагретые зоны; начиная с некоторого давления, изменяется направление переноса. С использованием литературных данных по равновесиям в системе Si — J установлены условия обращения переноса, находящиеся в согласии с экспериментом. Показано, что для каждой т-ры имеется определенное крит. давление разложения SiJ_4, ниже которого происходит выделение Si. Рассчитаны крит. давления для различных т-р. Часть II см. РЖХим, 1957, 40546. Н. Афонский

16983. **К вопросу о теории теплоты. Вейник А. И.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 220—232

Рассмотрены особенности построения классич. системы термодинамики Р. Клаузиуса и дана критика основных ее идей с философской и физ. позиций. Исходя из представления о теплообмене как о процессе распространения некоторого термич. заряда ΔE в температурном потенциальном поле, автор делает попытку наметить контуры термодинамики, требующей для своего построения лишь одного начала — закона сохранения и превращения энергии. Л. Буторина

16984. **Отрицательные абсолютные температуры. Клейн** (Negative absolute temperatures. Klein Martin J.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 3, 589 (англ.)

Положение $T \geqslant 0$ является не постулатом термодинамики, как полагает Рамзей, автор понятия об отрицательных абс. т-рах (РЖХим, 1958, 321), а теоремой, которая может быть доказана (Ландау, Лифшиц. Статистическая физика). Тем не менее отрицательные абс. т-ры возможны, так как вывод теоремы неприменим к системам, имеющим верхний предел энергетич. уровней и изолированных от всех других систем, не обладающих таким свойством. В. Урбах

16985. **О регрессии флуктуаций. Фиксман** (On the regression of fluctuations. Fixman Marshall), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1421—1426 (англ.)

Автор исходит из эквивалентности распада флуктуаций макроскопич. потоком. Это положение устанавливает некоторую интегродифференциальную связь между флуктуациями φ_k и потоками макроскопич. величин γ_i. Автор ограничивается линейной связью: $\gamma_i(R_1)=\Sigma_k \int L_{ik} \times$ $\times (R_{12})\, \varphi_k(R_2)\, dR_2$, где i, k обозначают комплекс макроскопич. величин. Оператор связи L_{ik} выбирается так, чтобы были минимальны ошибки предсказания средних значений по ансамблю. Это приводит к интегродифференциальному ур-нию, которое решается с помощью Фурье-трансформаций. L_{ik} оказывается дифференциальным оператором, так что $\gamma_i=-\Sigma_k B_{ik} \nabla_{R_1} \varphi_k(R_1)$, где B_{ik} выражается через комбинации компонент Фурье $(\gamma_i\varphi_k)$ и $(\varphi_i\varphi_k)$. Последняя величина определяется по статистич. механике. Для нахождения корреляции потока и флуктуации $(\gamma_i\varphi_k)$ автор записывает γ_i и φ_k в виде суммы членов типа $\delta(R_2 - R_i)\, g(p_i)$ и $\delta(R_1 - R_i)\, h(R_{ij}, p_i)$. Для вычисления функций g и h используется ур-ние Лиувиля в динамич. приближении: гамильтониан взаимодействия между малой группой молекул и остальными молекулами предполагается мало изменяющимся за миним. время установления потока (разложение взаимодействия по времени). В заключение рассматривается вопрос о применении рассматриваемой теории к описанию диффузии. А. Зимин

16986. **Об электронной компоненте теплоемкости переходных металлов. Бланпен** (Sur la composante d'origine electronique de la chaleur specifique des metaux de transition. Blanpain R.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1957, **26**, № 4, 165—181 (франц.; рез. англ.)

Коэффициент $\gamma = C_{эл} / T$ рассчитан для переходных металлов из измерений теплоемкости при низких т-рах и из диаграмм $H - T$ для сверхпроводников, где H — напряженность магнитного поля, разрушающего сверхпроводимость. Из γ вычислено $n(E_F{}^0)$ — плотность электронных состояний на единицу энергии и на атом на уровне Ферми $E_F{}^0$. Строение зоны d представлено в координатах $n(E_F{}^0) - n_v$, где n_v — число валентных электронов $(s + d)$. При n_v, равном 5 и 10, $n(E_F{}^0)$ имеет максимумы во всех периодах, что совпадает с теоретич. предсказаниями. Эксперим. данные заставляют предположить наличие еще одного максимума при $n_v = 7$ (Mn), который не предсказывается теорией. Библ. 57 назв. А. Лихтер

16987. **Термодинамические функции 1,1,2-трихлорэтана. Гаррисон, Коби** (Thermodynamic functions of 1,1,2-trichloroethane. Harrison Roland H., Kobe Kenneth A.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1411—1415 (англ.)

Методами статистич. механики вычислены энтальпия, свободная энергия и энтропия 1,1,2-трихлорэтана (I). Дано отнесение частот колебаний и определен потенциальный барьер внутреннего вращения для I. Вычисленные в интервале 273—1500°K теплоемкости согласуются с эксперим. значениями. А. Золотаревский

16988. **Термодинамические свойства нитрилхлоридов. Гейзелер, Рецш** (Thermodynamische Eigenschaften des Nitrylchlorids. Geiseler G., Rätzsch M.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 1-2, 138—140 (нем.)

Для р-ций $NO_2Cl \rightleftarrows NO_2 + {}^1/_2 Cl_2$ (1), $NO_2Cl \rightleftarrows NO_2^+ + Cl^-$ (2) и $NO_2Cl + Cl^- \rightarrow NO_2 + Cl_2$ (3) проведен расчет зависимости констант равновесия от т-ры в обла-

сти 300—1000° К. Расчет проводился с применением функций распределения жесткого ротатора и гармонич. осциллятора и использованием данных Ризона и Вильсона (РЖХим, 1955, 36672) о структуре NO_2Cl_2 и литературных данных по значению энтальпии указанных р-ций и термодинамич. функций NO_2, Cl_2 и Cl^-. Расчет показал, что р-ция (1) полностью сдвинута вправо в указанной области т-р и слабо зависит от т-ры. Равновесие р-ции (2) сильно зависит от т-ры, причем диссоциация начинается лишь выше 900° К. Равновесие р-ции (3) даже при 1000° К полностью сдвинуто вправо. И. Васильева

16989. Теплоемкость и теплосодержание соединений кадмия, ртути, мышьяка, сурьмы и висмута. Крестовников А. Н., Вендрих М. С., Фейгина Е. И., Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота и ВНИТО цветн. металлургии, 1957, № 26, 233—258

Обзор литературных данных по C_p и H_p для CdO, CdS, $CdCl_2$, HgO, HgS, Hg_2SO_4, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, As_2S_3, As_2O_3, As_2O_5, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, Sb_2S_3, $SbCl_3$, Bi_2S_3 и Bi_2O_3. Библ. 25 назв. Л. Резницкий

16990. Теплоемкость гольмия в интервале 15—300° К. Герстейн, Гриффел, Дженнингс, Миллер, Скочдопол, Спеддинг (Heat capacity of holmium from 15 to 300° K. Gerstein B. C., Griffel Maurice, Jennings L. D., Miller R. E., Skochdopole R. E., Spedding F. H.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 394—399 (англ.)

В связи с исследованиями термодинамич. свойств редкоземельных металлов (РЖХим, 1957, 11130) определена теплоемкость C_p Но в интервале 15—300° К. Первые стадии получения Но описаны ранее (РЖХим, 1954, 17928), дальнейшая очистка Но (от более летучего Са и нелетучего Та) осуществлялась возгонкой в вакууме при 1500° С. Главные примеси продукта: Са 0,15%, Si 0,2%, Fe < 0,2% и Та < 0,1%. Применявшиеся калориметр и методика описаны ранее (РЖХим, 1955, 31197), точность определения C_p от ±2% ниже 20° К до ±0,1% при сравнительно высоких т-рах. В исследованном интервале C_p Но имеет два λ-образных максимума: больший при 131,6° К, связанный с антиферромагнитной т-рой Кюри Но, и меньший при 19,4° К, характер которого зависит от термич. истории образца и который, по-видимому, связан с аномалией магнитных свойств Но ниже 20° К. Из полученных данных рассчитана стандартная энтропия Но $S°_{298,16}$ = = 17,97 ± 0,15 энтр. ед. Хотя приближенно вычисленная магнитная энтропия удовлетворительно согласуется с теоретич. значением, для дальнейшего углубленного изучения свойств редкоземельных металлов существенно определение их C_p ниже 15° К. И. Левитин

16991. Тепловые и магнитные свойства этилсульфата неодима при низких температурах. Мейер (The thermal and magnetic properties of neodymium ethylsulphate at low temperatures. Meyer Horst), Philos. Mag., 1957, 2, № 16, 521—533 (англ.)

Определены экспериментально (методом адиабатич. размагничивания) энтропия, теплоемкость и абс. т-ра этилсульфата неодима как функции магнитной т-ры; изучался монокристалл при 0,015—1° К. Результаты, приведенные в виде таблицы и графиков, могут быть описаны ур-ниями $S/R = S_{ид}/R + FT^3/3 - G/2T^2 + 0{,}426$ $C/R = FT^3 + G/T^2$, где $F = (2{,}1 \pm 0{,}4)\cdot 10^{-3}$, $G = (1{,}16 \pm 0{,}04)\cdot 10^{-3}$. Данные по теплоемкости подкреплены определением магнитной теплоемкости методом парамагнитной релаксации в интервале т-р 1—2° К. Эксперим. результаты сравнены с ожидаемыми из данных по парамагнитному резонансу (РЖХим, 1955, 11114) для теплоемкости, а также из расчетов Даниэльса (РЖХим, 1956, 15458) для магнитной восприимчивости, базирующихся на теории дипольного взаимодействия ван-Флека. Найдено хорошее согласие вплоть до т-ры ~ 0,05° К. В. Урбах

16992. Теплоемкость слоистых решеток при низких температурах. Ицкевич Е. С., Стрелков П. Г. Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 3, 467—477 (рез. англ.)

См. РЖХим, 1957, 11127

16993. Термодинамические свойства нафталина, 1-метилнафталина, 2-метилнафталина, 1,2,3,4-тетрагидронафталина, ***транс*-декагидронафталина и *цис*-декагидронафталина при низких температурах. Мак-Каллох, Финк, Мессерли, Тодд, Кинчлу, Уоддингтон** (The low-temperature thermodynamic properties of naphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, *trans*-decahydronaphthalene and *cis*-decahydronaphthalene. McCullough J. P., Finke H. L., Messerly J. F., Todd S. S., Kincheloe T. C., Waddington Guy), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1105—1116 (англ.)

В интервале 10—370° К измерена с точностью до 0,1% C_p нафталина (I), 1-метилнафталина (II), 2-метилнафталина (III), 1,2,3,4-тетрагидронафталина (IV), *транс*- и *цис*-декагидронафталинов (V и VI). Функции $(F - H_0^0)/T$, $(H - H_0^0)/T$, $H - H_0^0$, S и C_p табулированы. Определены теплоты плавления ΔH (*кал/моль*), тройные точки (ТТ) (°К) и криоскопич. константы A и B (град$^{-1}$): I ΔH 4536 ± 1, ТТ = 353,43 ± 0,05, $A = 0{,}01827$, $B = 0{,}00261$; II ΔH 1660 ± 2, ТТ = 242,70 ± 0,05, $A = 0{,}01418$, $B = 0{,}00622$; III ΔH = 2898 ± 1,5, ТТ = 307,73 ± 0,05, $A = 0{,}01540$, $B = 0{,}00216$; IV ΔH 2975 ± 0,1, ТТ = 237,36 ± 0,05, $A = 0{,}02657$, $B = 0{,}00248$; V ΔH ± 3445 ± 0,3, ТТ = 242,78 ± 0,05, $A = 0{,}02941$, $B = 0{,}00292$; VI ΔH 2268 ± 1,5, ТТ = 230,18 ± 0,05, $A = 0{,}02154$, $B = 0{,}00299$. Установлено наличие полиморфного превращения (ПП) у II при 240,79 °К, ΔH = 1190 *кал/моль*. Влияние предварительной термич. обработки образца II на кривую плавления схоже с таковым для ранее изученного 1-декена (РЖХим, 1957, 68342); ПП обнаружены у III при 288,5° К, ΔH = = 1341 *кал/моль* и у VI при 216,° К, ΔH = = 510,6 *кал/моль*. Изучены условия образования и температурный интервал существования метастабильных форм II, III и VI. Не подтверждено существование λ-перехода у VI при 323°К, о котором сообщалось ранее (РЖХим, 1953, 2814). Л. Резницкий

16994. Монобромид алюминия. Семенкович С. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 933—936

Константа равновесия р-ции NaBr(жидк.)+Al(жидк.) ⇄ ⇄ Na (пар) + AlBr (пар) при 1175° К вычислена из результатов определения состава пара смеси NaBr и Al; $K_p = 0{,}708\cdot 10^{-8}$, $\Delta F° = 43{,}76$ *ккал*. Вычислены значения энтальпии р-ций Al (жидк.) + $^1/_2Br_2$ (газ) ⇄ AlBr (газ) при 1175° К ($\Delta H = -4{,}1$ *ккал*) и Al (тв.) + $^1/_2Br_2$ (газ) ⇄ ⇄ AlBr (газ) при 298,1° К ($\Delta H = 1{,}1$ *ккал*). И. Рыс

16995. Термодинамический анализ системы Са—С—О. Марон Ф. С., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 851—862

Дан термодинамич. анализ р-ций: CaO + 3C ⇄ CaC_2 + + CO (газ) (1), CaO + C ⇄ Ca (газ) + CO (газ) (2), 2CaO + CaC_2 ⇄ 3Ca (газ) + 2CO (газ) (3), CaC_2 ⇄ Ca(газ) + + 2C (тв.) (4) с учетом взаимной растворимости CaO и CaC_2. Ссылаясь на литературные данные, автор приходит к заключению, что в системе CaO — CaC_2: 1) хим. соединения не образуются; 2) взаимная растворимость в твердом состоянии не велика и ею для практич. целей можно пренебречь; 3) в жидком состоянии расслаивания не наблюдается. Рассчитаны K_p р-ций (1) и (2); для области солидуса: $\lg K_{p_1}' = -23\,620/T + 10{,}12 + 0{,}44\varphi(T)$; для области ликвидуса: $\lg K'_{p_1} = -23\,100/T + 9{,}79 +$

$+0{,}44\varphi(T) - \lg N_{CaC_2} + \lg N_{CaO}$; для р-ции по ур-нию (2) (CaO твердая): $\lg K_{p_2}' = -37\,800/T + 15{,}33 - 0{,}08\varphi(T)$, для восстановления CaO из р-ра: $\lg K_{p_2}'' = -35\,600/T + 14{,}56 - 0{,}08\varphi(T) + \lg N_{CaO}$. Ур-ния для K_p р-ций (3) и (4) рассчитаны с помощью закона Гесса из ур-ний, приведенных выше. Сопоставление расчетных данных с эксперим. в тех случаях, где это возможно, дает вполне удовлетворительные совпадения. На основании приведенных расчетов показано, что при т-рах $\sim 1400°$ наибольшим равновесным давлением обладает система (4), в области же $>1400°$ наибольшее давление достигается в системе (1). А. Жаркова

16996. **Исследование системы $Fe_2O_3 - FeCl_3 - H_2O - HCl$. IX. Термохимическая устойчивость FeOCl. Шефер, Виттиг, Йори** (Untersuchungen am System $Fe_2O_3 - FeCl_3 - H_2O - HCl$. IX. Die thermochemische Beständigkeit des Eisenoxychlorids FeOCl. Schäfer Harald, Wittig Franz Eberbard, Jori Margot), Z. anorgan und allgem. Chem., 1956, 287, № 1-2, 61—70 (нем.)

Используя данные, опубликованные ранее (Stirnemann E., Neuer Jb. Mineralog., Geol. Paläont., Beilage-Bd., Abt. A., 1925, 52, 334), по равновесиям двух р-ций $6FeOCl \rightleftarrows 2\,\alpha\text{-}Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6$ и $2FeCl_3$ (тв.) $\rightleftarrows Fe_2Cl_6$ (газ) и на основании зависимости констант равновесия этих р-ций от т-ры, авторы вычислили теплоту образования FeOCl (тв.), равную $\Delta H_{298} = -96{,}6$ *ккал/моль*. Для уточнения этой величины авторы исследовали р-цию в твердом состоянии $\alpha\text{-}Fe_2O_3 + FeCl_3 = 3FeOCl$ и обнаружили, что при 85—100° равновесие сдвинуто в сторону образования FeOCl. Предполагая, что изменение энтропии этой р-ции равно нулю, авторы нашли, что $\Delta H(FeOCl) < -97{,}8$ *ккал/моль*. Прямые калориметрич. измерения теплот растворения FeOCl и $FeCl_3$ в конц. HCl, а также теплоты разведения HCl приводят к значению теплоты образования оксихлорида железа $\Delta H(FeOCl) = -99{,}0$ *ккал/моль*. Часть VIII см. Schäfer H., Gann W., Z. anorgan und allgem. Chem., 1952, **270**, 304.

Н. Домбровская

16997. **Теплота плавления нитрата аммония, определенная из криоскопических данных. Кинан** (The cryoscopic heat of fusion of ammonium nitrate. Keenan A. G.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 10, 1356—1361 (англ.)

Определено понижение точки замерзания NH_4NO_3 при добавлении к нему нитратов Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag в кол-ве 0,5—4 мол.% в области т-р 160—170° с воспроизводимостью ±0,02°. Точка плавления NH_4NO_3 повышается при введении $RbNO_3$, $TlNO_3$ и $CsNO_3$; данные для $NaNO_3$, $LiNO_3$ и $AgNO_3$ располагаются на одной прямой в координатах т-ра — мольная доля; в этих трех случаях твердые р-ры не образуются. Результаты для $NaNO_3$ лежат несколько выше этой прямой. Из данных для $NaNO_3$ вычислена скрытая теплота плавления NH_4NO_3, равная 1,53 *ккал/моль*. С. Р.

16998. **Теплота образования хлористого цианура и теплота тримеризации хлористого циана. Хамфрис, Николсон** (The heat of formation of cyanuric chloride and the heat of trimerisation of cyanogen chloride. Humphries A. R., Nicholson G. R.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2429—2431 (англ.)

В описанном ранее изотермич. калориметре (РЖХим, 1956, 74365) измерены: теплота гидролиза $(CNCl)_3$ (I) до $(CNOH)_3$ (II) и HCl (III) в буферном р-ре (БР) (2,5 *M* CH_3COOH и 2,5 *M* CH_3COONa в 1 *л* H_2O) при 80°, равная 95,39 *ккал/моль*, теплоты растворения II в конечном р-ре и III в БР и теплота разбавления БР водой. С учетом теплоты сгорания **II**, 219,5 *ккал/моль* (Thermochem. Bull., March 1955, p. 2), и теплоты образования ($\Delta H_{обр}$) $CNCl_{(газ)}$ (IV) (РЖХим, 1956, 21921) вычислены $\Delta H_{обр}$ I при 25°, +21,9±1 и теплота тримеризации IV, —72,9 *ккал/моль*. В. Колесов

16999. **Теплоты сгорания замещенных триазолов, тетразолов и аналогичных высокоазотистых соединений. Вильямс, Мак-Юан, Генри** (The heats of combustion of substituted triazoles, tetrazoles and related high nitrogen compounds. Williams Mary M., McEwan William S., Henry Ronald A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 261—267 (англ.)

Измерены теплоты сгорания и вычислены теплоты образования $-\Delta H_f$ (в *ккал/моль*) производных: а) 5-аминотетразола: 1-метил (—46,2), 2-метил (—50,40), 5-метил (—48,41), 1-метил-5-метил (—47,82), 5-диметил (—43,68), 1-аллил (—63,43), 2-аллил (—67,61), 1-аллил-5-аллил (—83,70), 5-диаллил (—83,92), 5-фенил (—72,89), 1-фенил (—74,30); б) 5,5′-азотетразола: *транс-* и *цис*-1,1′-диметил (—189,33 и —188,62), 2,2′-диметил (—180,35), 2,2′-диэтил (—156,62); в) 3-(5-тетразолилазо): бутанон-2 (—40,00), пентандион-2,4 (—3,38); г) тетразола: бензил-5-гидразино (—105,41), 1-фенил-5-метил (—69,15), 1-метил-5-фенил (—69,84), 5-метокси (—16,51), 5-окси (—1,50), 5-циан (—96,09); д) 1,2,4-триазола: 3-амино (—18,36), 3-нитрамино-5-метил (—12,72), 3-нитрамино (—26,87), бензаль-3-гидразино-5-метил (—61,60) и соединений: 1,3-диметил-5-иминотетразолнитрата (+1,28), 1,4-диметил-5-тетразолона (—6,69), 1-(5-тетразолил)-4-гуанилтетразенгидрата (—45,20), 1,2-ди-(5-тетразолил)-этана (—106,20), гидразо- и азодикарбамида (+119,19 и +69,09), ацетамидогуанидиннитрата (+118,04), 1-ацетамидо- и 1-формамидо-2-нитрогуанидина (+46,28 и +35,10), 3-амино-5-метил- и 3-амино-1,2,4-триазолнитратов (+54,59 и +140,89). Для образцов сжигавшихся в-в указаны способ получения, т-ра плавления и элементарный анализ на C и H. Указано на нестойкость в-в и трудности, связанные с неполнотой горения. Несколько соединений тетразола описаны впервые. Число молей образующейся при сгорании HNO_3 подчиняется (с точностью 0,05%) ур-нию $N_{HNO_3} = 0{,}0045\,(H\,(\text{сгор.}) \cdot d)^{1/2}\,N$ (в-ва), где *H* (сгор.) — теплота сгорания в *ккал/моль*, *d* — число атомов азота в ф-ле соединения, *N* (в-ва) — число молей сжигаемого в-ва. А. Корнилов

17000. **Теплоты сгорания некоторых перекисей и теплоты образования радикалов ацетата, пропионата и бутирата. Джафф, Прозен, Шварц** (Heats of combustion of some peroxides and the heats of formation of acetate, propionate, and butyrate radicals. Jaffe L., Prosen E. J., Szwarc M.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 416—420 (англ.)

С помощью калориметрич. бомбы определены теплоты сгорания перекисей ацетила (I), пропионила (II) и бутирила (III). Ввиду неустойчивости в-в образцы для сожжения перегонялись в вакууме в ампулы, которые затем отпаивались и помещались в бомбу; I подвергался сожжению в толуольном р-ре. Рассчитаны теплоты образования $\Delta H_{298}°$ (жидк.) в *ккал/моль*: I —127,9 ± 2,4, II —148,2 ± 1,6, III —161,0 ± 1,1. Используя наряду с этими величинами известные энергии гомолитич. распада перекисной связи O—O в I (РЖХим, 1955, 34053), II и III (РЖХим, 1956, 135) авторы вычислили теплоты образования радикалов $RC(O)O^{\cdot}$ $\Delta H_{298}°$ (газ) (в *ккал/моль*): ацетата —45, пропионата —54 и бутирата —60. Приближенные расчеты хорошо иллюстрируют крайнюю неустойчивость перекисей жирных к-т по отношению к распаду радикалов $RC(O)O^{\cdot}$ на $R^{\cdot}$ и CO_2 по сравнению с перекисью бензоила. Также показано, что в молекулах карбоксильных к-т энергия гомолитич. распада связи O—H больше, чем связи C—H. И. Левитин

17001. **Зависимость между составом трехкомпонентного азеотропа и свойствами двухкомпонентных**

азеотропов. Малесинский (On the relation between the composition of binary and ternary azeotropes. Malesiński W.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 2, 177—182, XVI (англ.; рез. русск.)

На основе ур-ния, выведенного ранее (РЖХим, 1957, 73875, 73876), предложен графич. метод определения состава 3-компонентного азеотропа по данным о составах 2-компонентных азеотропов. Существование трех 2-компонентных азеотропов не является необходимым или же достаточным условием для образования 3-компонентного азеотропа. Определены условия образования 3-компонентного азеотропа, когда одна или даже две бинарные системы, образующие тройную, азетропны. А. Золотаревский

17002. Взаимная зависимость составов фаз при равновесии в системах, содержащих несколько компонентов. 1. Двухкомпонентная система. Гала (Vzájemná závislost rovnovážných sloní fází ve vícesložkových systémech I. System o dvou složkách. Hála Eduard), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 406—413 (чешск.); сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 6, 1727—1735 (англ., рез. русск.)

Предложено ур-ние, позволяющее вычислять составы равновесных фаз (жидкости и пара) двухкомпонентных систем при постоянной т-ре или при постоянном давлении. В ур-ние входят коэф. активности и коэф. распределения. Приложимость ур-ния показана на примере систем: бензол — циклогексан, уксусная кислота — этилбензол, азот — кислород при высоком давлении и др. Ур-ние описывает также поведение систем, значительно отличающихся от идеальных. Е. Банашек

17003. Ректификационные исследования в тройной системе, имеющей азеотроп типа седловинной точки. Бушмакин И. Н., Киш И. Н., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 379—385

На примере системы метилацетат-хлороформ-метанол (РЖХим, 1957, 65654), имеющей тройной азеотроп типа седловинной точки, изучены причины появления «ректификата переменного состава», (ПР), т. е. фракции, у которой в ходе ректификации непрерывно изменяется состав и падает т-ра кипения. Проведено 4 ректификационных опыта, результаты представлены графически и в таблице. Дан анализ диаграммы системы и установлено 6 ректификационных областей. При ректификации с полным разделением в ректификате получается чередование бесконечно малых кол-в двух разных постоянных составов, что экспериментально наблюдается как ПР. Признаком образования ПР служит то, что в диаграмме системы линия, разделяющая ректификационные области, отличающиеся по составу первых фракций, является кривой. Появление ПР может быть обусловлено природой системы; в этом случае его нельзя избежать путем увеличения эффективности колонны. И. Рабинович

17004. Данные о равновесии пар — жидкость для системы *н*-октан-пропионовая кислота, и солевой эффект. Джонсон, Уорд, Фертер (Vapor-liquid equilibrium data for system: *n*-octane — propionic acid, with salt effect. Johnson A. I., Ward D. M., Furter W. F.), Canad. J. Technol., 1957, 34, № 8, 514—518 (англ.)

Для подтверждения полученных ранее авторами (РЖХим, 1956, 46365) данных о равновесии пар — жидкость в системе *н*-октан (I) — пропионовая к-та проведены повторные измерения в другой аппаратуре. Результаты (мол. доли I в жидкой и паровой фазах при 750 ± 10 *мм* рт. ст. и т-рах 119,8—136,8°) приведены в таблице и на графике; они в общем совпадают с данными, полученными ранее. Приводятся также относительные летучести при указанных т-рах. Изучено влияние пропионата натрия, хорошо растворимого в пропионовой к-те и незначительно растворимого в I, на кривую равновесия системы (при том же давлении и т-рах 124,4—127,2°). Соль повышает относительную летучесть и сдвигает азеотропный состав двойной системы (92 мол.% I вместо 67 мол.% при отсутствии соли). В. Урбан

17005. Равновесие жидкость — пар. Система хлористый этил — бутан. Перуджини (Equilibrio liquido-vapore. Miscele cloruro d'etile-butano. Perugini Giancarlo), Chimica e industria, 1957, 39, № 6, 445—448 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

С целью определения условий очистки хлористого этила, от бутана исследовано равновесие жидкость — пар при давл. 738,6 *мм* рт. ст. с помощью прибора циркуляционного типа. Кривая т-р кипения имеет минимум при —1,4° и содержании 18,6 мол.% C_2H_5Cl. Г. Л.

17006. Некоторые качественные исследования равновесия пар — жидкость в тройной системе этилен — этиловый спирт — вода. Дипен, Хёйберс, Ватерман (Einige qualitative Untersuchungen über die Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte des ternären Systems Athen — Äthanol — Wasser. Diepen G. A. M., Huibers D. Th. A., Waterman H. I.), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 17-18, 277—280 (нем.)

Исследовано фазовое равновесие жидкость — пар в системе C_2H_4—C_2H_5OH—H_2O при 0°—90° и давлении до 100 *ата* по данным для 12 смесей различного состава. Точность поддержания т-ры 0,2°, измерения давления 0,2 *ат*. Установлено существование области расслоения в жидкой фазе. Полученные данные представлены в таблицах и на графиках. Ю. Кесслер

17007. Равновесие жидкость — пар. Разбавленные растворы азотной кислоты, соляной кислоты и растворы соляная кислота-азотная кислота-вода. Рид, Рейнолдс, Морган, Бонд, Саволайнен, Хайман (Vapor — liquid equilibria. Dilute nitric acid, hudrochloric acid, and hudrochlorid acid — nitric acid — water solutions. Reid R. C., Reynolds A. B., Morgan D. T., Bond G. W., Jr, Savolainen J. E., Hyman M. L.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1307—1310 (англ.)

В аппаратуре, описанной ранее (Othmer D. F., Analyt. Chem., 1948, 20, 763; Gillespie D. T., Industr. and Engng Chem., 1946, 18, 575), исследовано равновесие жидкость — пар для разб. водн. р-ров соляной (до 11,3 мол.%) и азотной (до 10 мол.%) к-т при атмосферном давлении (739—747 *мм* рт. ст.). Результаты опытов сравниваются с данными других исследователей. На приборе Джилеспая получены более точные данные, чем на приборе Отмера. Это объясняется тем, что в последнем трудно избежать дефлегмации. Тройная система исследована при конц-иях HCl и HNO_3 в жидкой фазе соответственно до 7 и 8 мол.%. Полученные данные сведены в таблицу и представлены на графиках. Построены зависимости коэф. распределения HNO_3 (отношение конц-ий в паре и жидкости) от общего содержания к-ты в жидкости. Эти зависимости для постоянных конц-ий HNO_3 выражаются прямыми линиями, пересекающими кривую равновесия системы HNO_3 — H_2O. С увеличением конц-ии HCl коэф. распределения HNO_3 возрастает. В. Коган

17008. Построение кривых фазового равновесия для многокомпонентных жидких смесей. Гельперин Н. И., Пебалк В. Л., Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 1956, вып. 6, 105—110

Описана установка, с помощью которой определены данные о равновесии жидкость — пар для пресс-дистиллята (ПД) и сольвента (многокомпонентные смеси углеводородов, применяемые для регенерации резины). Отбираемые пробы жидкости и конденсата паровой фазы разделялись на фракции через каждые 10°. Пробы ПД разгонялись на стеклянной колонке диам.

30 *мм* с 30 одноколпачковыми тарелками. Пробы сольвента разгонялись с помощью стандартного прибора Энглера. По полученным данным построены кривые равновесия для указанных смесей. Кривые равновесия ПД, построенные по кривым разгонки при 125 и 142°, практически совпадают с рассчитанными по методу А. М. Трегубова (Азерб. нефт. х-во, 1928, № 11).
В. Коган

17009. **Фазовые переходы второго рода. Херст** (Phase changes of the second order. Hurst C.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 6, 553—558 (англ.)

Рассмотрены идеальные фазовые переходы в сверхпроводниках с целью анализа связи между двумя типами переходов 2-го рода, возможных математически: переходов, связанных с конечной длиной линии переходов, и переходов, проходящих в отдельной точке на линии переходов, все остальные точки которой соответствуют переходам 1-го рода. Делается вывод, что последнего типа превращения являются лишь тривиальным случаем превращений 1-го типа и что весьма сомнительно, чтобы точки превращений 2-го рода могли быть изолированными точками. Превращения сверхпроводимости представляют собой пример переходов 1-го рода с очень малым, но конечным разрывом объема; это позволяет рассматривать фазовые переходы 2-го рода (типа, рассмотренного Эренфестом) как предельный случай переходов 1-го рода.
Резюме автора

17010. **Определение точки плавления криолита методом закалки. Фостер** (A cryolite melting point through quenching methods. Foster Perry A., Jr), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 1005—1006 (англ.)

Точка плавления криолита определялась методом, описанным ранее (Roedder E., Amer. J. Sci., 1951, **249**, 81). По данным спектрального анализа, содержание примесей составляло от 0,1 до 0,01% SiO_2, KF, CaF_2 и LiF (для каждого). Наблюденная т-ра плавления криолита 1003,6 ± 0,5°. Точность градуировки применявшихся термопар позволила принять значение 1001 ± 1°.
Е. Банашек

17011. **О полиморфизме бисульфата таллия. Башилова Н. И.** Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 2, 295—296

Методом термич. анализа изучен полиморфизм $TlHSO_4$. Получены кривые нагревания и охлаждения монокристаллов α-$TlHSO_4$ (игольчатые кристаллы) и β-$TlHSO_4$ (пластинчатые кристаллы), кристаллизующихся из водн. р-ров серной к-ты, и плавленой соли. Установлено наличие трех энантиотропных полиморфных превращений: при 40—49° ($\alpha \rightleftarrows \beta$), 96—108° и 113—120°. Плавление происходит при 124—128°. При охлаждении расплава переход $\beta \to \alpha$ происходит только при очень медленном охлаждении, а обратный переход при нагревании закристаллизованного расплава — при более высокой т-ре (76—80°), чем при нагревании α-модификации, полученной из водн. р-ров H_2SO_4.
Ю. Кесслер

17012. **Коэффициент конденсации йода. Стерн, Грегори** (The condensation coefficient of iodine. Stern J. H., Gregory N. W.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 9, 1226—1232 (англ.)

Рассмотрены приведенные в литературе ф-лы, описывающие процесс эффузионного молекулярного течения газа по Кнудсену и позволяющие вычислять коэф. конденсации α. Описан аппарат для проведения эффузионных измерений. Процесс эффузии паров йода исследован при помощи 6 эффузионных ячеек различного размера; определены значения давления, соответствующего стационарному состоянию, и вычислены величины α для т-р от +35 до −56° (при 0° $\alpha \approx 0{,}01$). Измерена скорость испарения йода (прессованного порошка и одиночного кристалла). Построены графики зависимости величины давления стационарного состояния от т-ры для процессов эффузии и свободного испарения йода.
С. Бык

17013. **Исправление к статье: Хок, Нейман «Скорость испарения и конденсации твердого калия»** (Berichtigung. Hock Friedemann, Neuman Kurt), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 3, № 1-2, 134 (нем.)

К РЖХим, 1956, 77520; 1958, 10550.

17014. **Роль молекул жирных кислот в образовании зародышей конденсации. Брен, Брен** (Rôle des molécules d'acides gras dans la formation des germes de condensation. Brin A., Brin A., m-me), J. phys. et radium, 1957, **18**, № 6, 21S—23S (франц.)

При конденсации паров воды на несмачивающейся твердой поверхности на ней сразу возникает большое число зародышей жидкой фазы. Исследовано влияние нанесения на поверхность парафина, стеариновой к-ты с примесью парафина и некоторого кол-ва жирных к-т на число и характер этих зародышей.
А. Ченцов

17015. **Возможная роль включений в образовании реориентированных зародышей кристаллов. Тернбулл** (Possible role of inclusions in the formation of crystal reorientation nuclei. Turnbull D.), Acta metallurgica, 1957, **5**, № 9, 502—506 (англ.; рез. франц., нем.)

Теоретически рассмотрены условия стабилизации реориентированных областей (РО), состоящих из новых α-зерен, образующихся в процессе рекристаллизации холодно деформированных кристаллов и имеющих кристаллографич. ориентацию, отличную от ориентации деформированных зерен α'. Дан краткий обзор существующих теорий, трактующих природу и процесс образования РО. Показано, что РО, содержащие в себе цилиндрич. микрополости β, являются достаточно устойчивыми даже в хорошо отожженном металле α' при условии, если энергия образования поверхности раздела α-β в деформированных кристаллах α' является отрицательной. Подробно рассмотрены условия, при которых включения или α-кристаллиты, сохранившиеся внутри РО, могут генерировать зародыши центров рекристаллизации или стимулировать выпадение ячеистых осадков. Указывается, что сами РО в свою очередь развиваются именно из этих включений. Приводится трактовка механизма образования РО с точки зрения теории дислокаций.
Л. Г.

17016. **Обобщенная формулировка неравенства Гиббса. Палатник Л. С., Ландау А. И.** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 4, 837—840

Показано, что на основе аналитич. изучения многокомпонентных гетерог. систем и при помощи полных систем термодинамич. ур-ний (РЖХим, 1956, 21948; 1957, 26126) может быть обобщено известное неравенство Гиббса: $r \leqslant n + 2$. Если ввести величину $\varkappa$, представляющую собой наибольшее из чисел $r - n$ и 0 (т. е. $\varkappa = \max\{r-n, 0\}$), то неравенство Гиббса $r \leqslant n + 2$ может быть представлено в следующей форме: $0 \leqslant \varkappa \leqslant \leqslant 2$. Обобщенное же неравенство Гиббса имеет следующий вид: $0 \leqslant \sigma + \varkappa \leqslant 2$, где σ является дефектом матрицы конц-ий $\| x_{ij} \|$ ($i = 1, 2, \ldots, n$; $j = 1, 2, \ldots, r$). Каждое x_{ij} представляет собой здесь конц-ию i-го компонента в j-й фазе, n — число компонентов и r — число фаз рассматриваемой термодинамич. системы. В заключение в работе подробно обсужден непосредственный физ. смысл обобщенного неравенства Гиббса.
Л. П.

17017. **Топологическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем и их неузловых сечений при помощи правила о соприкасающихся областях разделения. II. Палатник Л. С., Ландау А. И.** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 2, 304—314 (рез. англ.)

Обобщение полученных ранее (РЖХим, 1956, 21948; 1957, 26126, 63045) результатов на случай многомерных

(R-мерных) диаграмм равновесия. При помощи правила о соприкасающихся областях разделения рассмотрена топологич. структура окрестностей точек, линий и поверхностей и выяснено распределение фаз по областям разделения в окрестностях этих элементов. Отмечено, что окрестность m-мерного геометрич. элемента в R-мерной диаграмме равновесия всегда топологически эквивалентна $R - m$ пересекающимся ($R - 1$)-мерным гиперплоскостям. Высказан принцип наименьшего числа геометрич. элементов, по которому на построение геометрич. элементов (точки, линии, поверхности) в R-мерной диаграмме равновесия всегда «расходуется» наименьшее число пересекающихся между собой R—1-мерных гиперповерхностей. При помощи полученных топологич. правил рассмотрены изобарич. сечения $P = \text{const}$ и изобаротермич. сечения (P и $T = \text{const}$) при т-ре ниже эвтектич. диаграммы равновесия систем с простой автектикой с ограниченными твердыми р-рами; рассмотрено распределение р-ров по областям разделения в этих сечениях. Установлено топологич. эквивалентность указанных сечений и получена ф-ла, которая определяет число геометрич. элементов различной размерности в данных сечениях. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 63045. И. Васильева

17018. О форме кривых ликвидуса двойных систем. Сообщение 1. Системы эвтектического типа с недиссоциирующими компонентами. Кесслер Ю. М. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 887—897

Рассмотрены факторы, определяющие форму кривых ликвидуса в двойных системах эвтектич. типа с недиссоциирующими компонентами. В идеальных системах при $\Delta C_p = (C_p)_i^{ж} - (C_p)_i^{тв} \equiv 0$ (C_p—мол. теплоемкость i-го компонента) форма кривой ликвидуса i-го компонента полностью определяется изменением энтропии ΔS_i при переходе его из кристаллич. состояния в р-р. При $\Delta C_p \neq 0$ форма кривой ликвидуса существенно зависит от отношения $\Delta C_p / \Delta S_i$. Отмечено, что прямолинейность ветви ликвидуса не является признаком неидеальности системы. В реальных системах (при не слишком малых отклонениях от закона Рауля) в интервале $N_i = 1{,}0 - 0{,}8$, как правило, определяющую роль играют производные $(\partial^2 \gamma_i / \partial T^2)_{N_i}$ и $(\partial^2 \gamma_i / \partial N_i^2)_T$, где γ_i— коэф. активности i-го компонента, N_i — его мольная доля. Поэтому при $\gamma_i > 1$ кривая ликвидуса обращена выпуклостью к оси составов, при $\gamma_i < 1$ — выпуклостью от оси составов. Указаны общие условия появления точек перегиба на кривых ликвидуса реальных систем. Выводы о форме кривых ликвидуса распространены на двойные системы с расслоением в жидкой фазе и с образованием соединений. Все теоретич. выводы находятся в хорошем согласии с опытом. Ю. К.

17019. О статье А. В. Сторонкина «Критика некоторых принципов и понятий физико-химического анализа». Аносов В. Я., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1900—1905

Дискуссионная статья к РЖХим, 1957, 29914.

17020. Применение Ф-шкалы для изображения температурной зависимости вязкости жидких смесей. Довженко Ф. П., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2596—2598

Автор показал, что предложенный ранее (РЖХим, 1954, 28539) графич. метод спрямления кривых зависимости вязкости жидкостей от т-ры с помощью функциональной шкалы (Ф-шкалы) распространяется и на жидкие смеси. Были использованы данные, полученные автором для смесей без хим. взаимодействия (прямые линии), и данные других авторов для смесей с хим. взаимодействием (кривые линии). Описанная ранее классификация изотерм вязкости (Панченков Г. М. Теория вязкости жидкостей. М.— Л., 1947. стр. 134), по мнению автора, может быть удобно выполнена с помощью Ф-шкалы. Е. Банащек

17021. Номограмма для перехода от весовых к атомным процентам для многокомпонентных систем. Бартфаи, Балог (Nomographic solution of weight and atomic (mol) ratios in multicomponent systems. Bártfai F., Balogh A.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1957, 18, № 1-2, 13—20 (англ.; рез. русск., франц., нем.)

Методы построения номограмм, аналогичные описанным ранее для 2- и 3-компонентных систем (РЖХим, 1955, 8841; 1957, 11174).

17022. Химия соединений переменного состава. VI. Система титан — кислород. Ария С. М., Морозова М. П., Вольф Э. VII. Система кобальт — теллур и энтальпии образования теллуридов кобальта. Ария С. М., Колбина Е. М., Апурина М. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 1, 13—22; 23—29

VI. Рентгенофазовым анализом твердых окислов переменного состава TiO_x обнаружены области гомогенности в интервалах x 0—0,4 (I) и 0,8—1,2 (II). Сжиганием Ti и его окислов в калориметрич. бомбе определены энтальпии образования ΔH окислов; величины $-\Delta H$ для TiO_2, Ti_3O_5, Ti_2O_3 и TiO соответственно равны 224,9 ± 0,4, 587,0 ± 1,0, 362,8 ± 0,6 и 125,4 ± ± 0,4 *ккал/моль*. Величина $\Delta\overline{H} = \Delta H/(1 + x)$ фазы I линейно зависит от состава и равна ΔH смеси Ti и $TiO_{0,8}$ того же брутто-состава. Подобные линейные зависимости, но с разными угловыми коэф. наблюдены для x 0,8—1,0 и x 1,0—1,22; в последнем случае $\Delta\overline{H}$ равна ΔH смеси TiO и Ti_2O_3 того же брутто-состава. Кажущаяся гомогенной область II на самом деле охватывает 2 разные фазы: одну с x 0,8—1,00 и другую с x 1,00—1,22. Ход кривой $\Delta\overline{H}$ в области x 1,25—1,27 указывает на существование окисла $TiO_{1,25}$. По мнению авторов, возможны случаи изменения хим. строения соединений переменного состава, при котором точка стехиометрич. состава не будет особой точкой кривой зависимости термодинамич. функций от состава; это возможно, если в точке стехиометрич состава не происходит изменения валентных состояний. Предложена новая модель хим. строения соединений переменного состава.

VII. Предложена новая методика определения границ областей гомогенности соединений в системах, содержащих летучий компонент, заключающаяся в определении изменения составов двух препаратов различного исходного состава после длительного нагревания их в эвакуированном запаянном сосуде. Исследование теллуридов Co при 900° показало отсутствие индивидуального соединения CoTe и наличие гомог. фазы $CoTe_x$ (I) с x, изменяющимся от 1,2 до 1,9—2. При комнатной т-ре нижняя область гомогенности лежит при $x \approx 1{,}45$. Результаты калориметрич. изменений зависимости теплоты образования ($-\Delta H$) I от x и измерений зависимости плотности I от x указывают на существование при низких т-рах соединений Co_3Te_4 (II) и Co_5Te_6 (III). В области гомогенности ΔH линейно зависит от состава и равна ΔH смесей III и $CoTe_2$ (IV) того же состава; на основании характера кривой принято, что Co в IV 4-валентен. Величины $-\Delta H_{298}$ на 1-*г-атом* Co для II, III и IV соответственно равны 26, 20,15 и 32,27 *ккал*. Часть V см. РЖХим, 1957, 76514. И. Рысс

17023. Исследование системы Fe—Ni—Co в области металлических соединений Ni_3Fe и FeCo. III. Металлическое соединение FeCo и область его существования в системе Fe—Co. Витинг Л. М., Ж. неорганич. химии, 1957, 2, № 4, 845—851

Методами физ.-хим. анализа (измерение твердости по Виккерсу, электросопротивления и его температурного коэф., микроструктуры и электросопротивле-

ния при высоких т-рах при непрерывном нагревании образцов со скоростью 5—7 град/мин) изучена диаграмма состояния системы Fe—Co в области соединений Fe_3Co, FeCo и Co_3Fe. Отчетливых изменений в микроструктуре, обусловленных упорядочением, не обнаружено. Часть II см. РЖХим, 1957, 76606.

Ю. Третьяков

17024. **Воздействие солнечным излучением на тугоплавкие вещества, помещенные на охлаждаемую металлическую пластинку. Тромб, Фоэкс** (Traitement par le rayonnement solaire de substances réfractaires placées sur plaques métalliques réfrigérées. Trombe F., Foex M.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 532—534 (франц.)

Тугоплавкие в-ва (напр., огнеупорные окислы) можно расплавить или заставить вступить в какую-либо р-цию путем конц-ии солнечного излучения с помощью параболич. зеркала мощностью ∼2 *квт*. Расплавляемое в-во лежит на металлич. пластинке, которая сильно охлаждается водой, так что т-ра поверхности пластинки поднимается не более чем на 100°. Описано соответствующее устройство и применение его для анализа тугоплавких окислов.

А. Лихтер

17025. **Измерение термоэлектродвижущей силы термопары расплавленный FeS — твердый вольфрам. Битлер, Ян Лин, Дердж** (Measurement of the thermoelectric power of a molten FeS — solid tungsten thermocouple. Bitler W. R., Yang Ling, Derge G.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 4, 514—515 (англ.)

На основании своих экспериментов авторы приходят к выводу, что в расплаве FeS существуют электроны проводимости.

В. С.

17026. **Спектры пропускания естественных кристаллических силикатов свинца и продуктов кристаллизации двухкомпонентных свинцовосиликатных стекол в области 1—13 μ. Флоринская В. А.** Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 6, 724—737

На спектрофотометре Бекмана получены ИК-спектры пропускания в области 1—13 μ продуктов кристаллизации (ПК) свинцовосиликатных стекол (23—70 мол.% PbO), природных кристаллич. силикатов свинца — аламозита ($PbO \cdot SiO_2$) и барисилита ($3PbO \cdot 2SiO_2$), а также глета (PbO). Образцы приготовлялись напылением на сильвиновые подложки тонкого слоя исследуемого мелкодисперсного порошка (частицы < 1 μ). Сравнивая между собой полученные кривые, автор делает заключение о составе и строении силикатов, выпадающих из стекла при кристаллизации. ПК стекол с содержанием PbO > 66,6% являются соединения, для которых $PbO : SiO_2 > 2$. ПК стекла с 66,6% PbO различны в зависимости от т-ры, при которой стекло кристаллизовалось, что, по мнению автора, свидетельствует о существовании у ортосиликата Pb нескольких модификаций или о кристаллизации из этого стекла при различных т-рах различных соединений. В области составов 50—66,6% PbO выкристаллизовываются смеси различных силикатов. ПК стекол в области составов 38—50% PbO является в основном метасиликат Pb с примесью кремнезема. Стекла с малым содержанием PbO (23—35%) в условиях опыта не могли быть закристаллизованы полностью. ПК этих стекол содержали большое кол-во кремнезема (в большинстве случаев в форме тридимита), а также смесь неизвестных силикатов Pb. Отмечается необходимость пересмотра диаграммы состояния системы $PbO—SiO_2$.

В. Колесова

17027. **О системе бадделеит — касситерит. Штёккер, Коллонг** (Sur le système zircone-cassitérite. Stöcker Jochen, Collongues Robert), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 1, 83—85 (франц.)

Система $ZrO_2—SnO_2$, о которой нет литературных данных, изучалась методами рентгеновского анализа и дилатометрии. Образцы готовились в аморфном состоянии совместным осаждением аммиаком гидроокисей из р-ров хлористого цирконила $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и хлористого олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. После сушки полученные гели кристаллизовались при 450°. Изучена взаимная растворимость бадделеита и касситерита при 800 и 1300°. Показано, что при этих т-рах не происходит заметного испарения окислов. Замещение ионов Sn^{4+} ($r = 0,65$ A) ионами Zr^{4+} большего размера ($r = 0,80$ A) вызывает расширение решетки касситерита. Растворимость достигает 19 мол.% ZrO_2 и мало зависит от т-ры. Монокл. решетка ZrO_2 растворяет до 10% SnO_2. Из эквимолекулярной смеси обоих окислов кристаллизуется новая метастабильная фаза, с составом отвечающим соединению $SnO_2 \cdot ZrO_2$, орторомбич. структуры с параметрами решетки близкими к соединению $ZrO_2 \cdot TiO_2$.

А. Грановская

17028. **О термическом разложении натриевых солей некоторых кислородсодержащих кислот под действием метафосфата. Хисар** (Sur la décomposition thermique des sels de sodium de quelques acides oxygénés sous l'action du métaphosphate. Hisar Remziye Salih), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1259—1262 (франц.)

Продолжая предыдущие исследования (РЖХим, 1956, 3670, 15845, 46638), автор изучал скорость разложения легко разлагающихся Na-солей в смеси с диметафосфатом натрия по потере веса при нагревании до заданных т-р и определению отношения Δp% (набл.)/Δp% (рассч.) Величина Δp% (рассч.) находилась по стехиометрич. ур-нию р-ции взаимодействия исследуемой соли с $Na_2P_2O_6$, в результате которой происходит образование пирофосфата и соответствующего ангидрида или продуктов его распада. Показано, что по скорости разложения в смесях с $Na_2P_2O_6$ галогенсодержащие соединения располагаются в ряд: $NaClO_3 > NaBrO_3 > NaJO_3$. Скорость разложения $NaNO_2$ выше, чем $NaNO_3$, и $NaCH_3COO$ выше, чем Na_2CO_3. Автор считает возможным использование изученных процессов в качестве метода получения галогенов, некоторых ангидридов, а также разделения некоторых анионов сухим путем.

И. Рассонская

17029. **Равновесие несмешивающихся жидкостей в системах типа $MF_2—Al_2O_3—SiO_2$. Ершова З. П.** Геохимия, 1957, № 4, 296—303 (рез. англ.)

С целью определения границ областей равновесия 2 жидких фаз исследованы системы $MgF_2—Al_2O_3—SiO_2$ (I), $CaF_2—Al_2O_3—SiO_2$ (II), $SrF_2—Al_2O_3—SiO_2$ (III) и $BaF_2—Al_2O_3—SiO_2$. Для систем I, II и III ориентировочно найдены положения крит. точек на бинодальных кривых, ограничивающих области расслаивания. Отмечено увеличение площади областей расслаивания с уменьшением радиуса катиона (от Mg к Ba).

Ю. Счесленок

17030. **Фторидные модельные системы $NaBeF_3—LiBeF_3$ и $NaBeF_3—Li_2BeF_4$. Макаров Т. А., Торопов Н. А.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 41, 5—19

С помощью термич., микроскопич. и рентгеноструктурного анализа исследованы системы $NaBeF_3—LiBeF_3$ (I) и $NaBeF_3—Li_2BeF_4$ (II), которые рассматриваются как «ослабленные модели» силикатных систем $CaSiO_3—MgSiO_3$ и $CaSiO_3—Mg_2SiO_4$ соответственно. В системе I имеется только одно промежуточное соединение $NaLiBe_2F_6$, образующее с $NaBeF_3$ область твердых р-ров с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, а с $LiBeF_3$ — непрерывный ряд твердых р-ров. В системе II равновесие может наступить только при наличии 3 компонентов. Обнаружено 3 поля первичной кристаллизации:

$NaBeF_3$, Li_2BeF_4 и перекрывающее эти поля поле соединения $Na_2LiBe_2F_7$. Ю. Счесленок

17031. Изучение высокотитанистых шлаков. Часть 2. Часть фазовой диаграммы системы $MgO—TiO_2—Ti_2O_3$. Йосида, Такеи (高チタン滓の研究. 第2報. MgO-TiO₂-Ti₂O₃系の状態圖の一部分. 吉田哲郎, 武井武), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 3, 108—113 (японск.; рез. англ.)

В развитие предыдущей работы (часть I РЖМет, 1956, 7382) по изучению высокотитанистых шлаков авторы получали образцы сплавлением х. ч. окислов в ВЧ-печи с контролируемой атмосферой и проводили хим., кристаллооптич. и рентгенофазовый анализ. Построена фазовая диаграмма системы $MgO—TiO_2—Ti_2O_3$. Образующееся соединение $MgO \cdot 2TiO_2$ плохо растворяет TiO_2 даже при высокой т-ре, но растворяет низший окисел Ti. Растворимость TiO_2 возрастает по мере возрастания в твердом р-ре конц-ии низших окислов. При отжиге твердых р-ров при пониженном давлении наблюдается образование тонких игольчатых кристаллов. Растворимость TiO_2 в твердых р-рах на основе $MgO \cdot 2TiO_2$ понижается при охлаждении, и именно с этим связано образование игольчатых кристаллов, плохо растворимых в к-тах. TiO_2 растворяет до 20% Ti_2O_3 с образованием твердых р-ров. Твердые р-ры на основе $MgO \cdot 2TiO_2$ и на основе TiO_2 сосуществуют в виде эвтектич. смеси. По-видимому, упомянутые выше игольчатые кристаллы не являются чистым TiO_2, а представляют собой р-р на основе TiO_2. С. Рубинчик

17032. Произведение растворимости ряда арсенатов. Чухланцев В. Г., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 9, 1975—1982

См. РЖХим, 1957, 44029.

17033. Определение растворимости двуокиси углерода в водных растворах серной кислоты методом изотопного разведения. Щенникова М. К., Девятых Г. Г., Коршунов И. А., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 6, 833—838

Методом изотопного (C^{14}) разведения определены растворимости (α) CO_2 в р-рах H_2SO_4 в интервале конц-ий 9—84% при различных т-рах 15—77°. При 25° для р-ров, содержащих 9,25, 61,6 и 77,6% H_2SO_4, α составляет 0,72, 0,70 и 0,62 *мл/мл*. Вычисленные дифференциальные теплоты растворения CO_2 в р-рах, содержащих 0, 9,25, 30,5, 42, 61,6, 77,6% H_2SO_4, равны соответственно 5,0, 4,4, 4,3, 4,15, 3,7 и 2,3 *ккал/моль*. Кривые зависимости α от состава имеют два перегиба при конц-иях H_2SO_4, отвечающих гидратам $H_2SO_4 \cdot H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; эти перегибы более резко выражены при низких т-рах. С. Дракин

17034. Изотермы взаимной водной системы монофосфат аммония — нитрат натрия — вода при температурах +30, +20 и 0°. Шпунт С. Я., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 985—992

С целью изучения условий разделения смеси $NH_4H_2PO_4$ и $NaNO_3$, визуально-политермич. методом с привлечением специально полученных изотермич. путем результатов исследована взаимная водн. система $NaNO_3—NH_4H_2PO_4—H_2O$. Построены изотермы +30, +20 и 0°, характеризующиеся 4 полями кристаллизации: $NaNO_3$, NH_4NO_3, $NH_4H_2PO_4$ и $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ и двумя узловыми точками *M* и *N* с тремя твердыми фазами: $NH_4H_2PO_4 + NaNO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ и $NH_4H_2PO_4 + NaNO_3 + NH_4NO_3$ соответственно. С понижением т-ры от +30 до 0° поле кристаллизации $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ увеличивается, а поле $NaNO_3$ уменьшается. При 0° происходит превращение точки *M* из конгруэнтной в инконгруэнтную. Двойных солей и твердых р-ров в исследованной системе не обнаружено. Ю. Счесленок

17035. Исследование растворимости в системе сульфат лантана — сульфат аммония — вода при 50°. Уразов Г. Г., Тулинова В. Б., Плющев В. Е., Чуйкина Н. И., Химия редких элементов, вып. 3, 1957, 14—27

Изотерма растворимости при 50° состоит из 5 ветвей, соответствующих кристаллизации чистых компонентов и двойных солей $La_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $La_2(SO_4)_3 \cdot 3(NH_4)_2SO_4$ и $La_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$, которые были выделены и исследованы термографич. и оптич. методами. Отмечено, что наибольшую область существования имеет 1-я соль; ее растворимость резко уменьшается при увеличении содержания $(NH_4)_2SO_4$ в р-ре. С. Дракин

17036. О растворимости азотнокислых солей в смешанных растворителях. Сообщение 2. Растворимость нитратов бария и натрия. Казанцев А. А., Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 363—369

Изучены растворимости $Ba(NO_3)_2$ в смесях $H_2O—C_2H_5OH$ в интервале 0—75°, в смесях $H_2O—(CH_3)_2CO$ при 0, 15, 25 и 50° и в смесях $H_2O—HNO_3$ в интервале 0—75°. Определены растворимости $NaNO_3$ в смесях $H_2O—C_2H_5OH$ при 0 и 25°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 29959. С. Дракин

17037. Исследование реакции образования йодида серебра методом светопогашения. Тананаев И. В., Коган Я. Л., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 4, 443—450 (рез. англ.)

Для получения новых данных о закономерностях светопогашения (С) суспензий в процессе их образования и о взаимосвязи между их растворимостью и С исследованы системы $AgNO_3—KJ—H_2O$, $AgJ—KJ—H_2O$, $AgJ—AgNO_3—H_2O$, $AgJ—NH_3—H_2O$ и $AgJ—AgNO_3—NH_3—H_2O$. Установлено, что методом С можно определить состав осадка по положению максимума на диаграмме состав — свойство даже в случае резко изменяющейся дисперсности осадка. В соответствии с классификацией (Тананаев И. В. и др., Ж. аналит. химии, 1952, 7, 14) изученные системы отнесены к системам с частичным 2-сторонним высаливанием осадка (уменьшение растворимости) и последующим комплексообразованием (увеличение растворимости) со стороны одноименных как аниона, так и катиона. Показана принципиальная возможность увеличения чувствительности фототурбидиметрич. определения за счет изменения растворимости твердой фазы. Ю. Счесленок

17038. Система $TeO_2—HNO_3—H_2O$. Воробьева О. И., Владимирова З. А., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2221—2225

Равновесие в системе $TeO_2—HNO_3—H_2O$ исследовано при 25 и 70°. В качестве исходных препаратов применены основной нитрат теллура (I) и водн. р-ры HNO_3. Предложен алкалиметрич. метод определения нитрат-иона в I. Уточнены условия получения I, имеющего ф-лу $4TeO_2 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$, из элементарного Te и HNO_3. Установлено наличие двух ветвей на изотермах растворимости, отвечающих твердым фазам TeO_2 и $4TeO_2 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$. Растворимость I в HNO_3 увеличивается с повышением т-ры. С. Бык

17039. О применении рефрактометрии для изучения комплексообразования в растворах электролитов. I. Система $CdCl_2—KCl—H_2O$. Иоффе Б. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3259—3266

Измерены показатели преломления в системе $CdCl_2—KCl—H_2O$. Ранее опубликованные данные (Spacu G., Popper E., Bull. Soc. Sci. Clyi, 1934, **7**, 400; Ермоляенко Н. Ф., Маккавеева А. И., Ж. общ. химии, 1952, **22**, 1741) о наличии 3 максимумов на кривой отклонения от аддитивности не подтвердились. По мнению автора (РЖХим, 1957, 11171), ход кривых

показателей преломления системы указывает на малую чувствительность рефрактометрии как метода физ.-хим. анализа. Е. Банашек

17040. **Исследование образования комплексных соединений между двухвалентными и одновалентными солями в растворе. Система $CdCl_2$—KCl—H_2O. Аггарвал** (A study on the formation of complex compounds between bivalent and univalent salts in solution. System $CdCl_2$—KCl—H_2O. Aggarval R. C.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 1—4, 134—139 (англ.)

Измерены электропроводность (λ), понижение т-ры замерзания (Δt) и pH системы $CdCl_2$—KCl—H_2O. Измерения λ проводились при 36 ± 0,05° в ячейке, описанной ранее (Jones C., Bickford C. F., J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 604). Электрометрич. титрование производилось pH-метром Филлипса при 21°. Построены графики зависимости уд. электропроводности и pH системы от состава. Анализ эксперим. данных однозначно указывает на существование в исследованной системе соединений $K[CdCl_3]$ и $K_4[CdCl_6]$. С. Бык

17041. **Исследование системы CsCl—$CaCl_2$—H_2O. Плющев В. Е., Тулинова В. Б., Кузнецова Г. П., Коровин С. С., Петрова Р. Г.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2212—2220

Растворимость в системе CsCl—$CaCl_2$—H_2O исследована изотермич. методом при 25, 50 и 75°. Установлено 5 ветвей кристаллизации на изотермах растворимости: CsCl, $5CsCl \cdot CaCl_2$, $2CsCl \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CsCl \cdot CaCl_2$ и $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (при 25°) или $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (при 50 и 75°). Обнаруженные в системе двойные соли выделены в чистом виде и подвергнуты рентгеновскому исследованию. С. Бык

17042. **Равновесия в системах из кремневольфрамовой и кремнемолибденовой кислот и воды. Никитина Е. А., Соколова О. Н.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2231—2234

Равновесие в системах кремневольфрамовая к-та (I) — вода и кремнемолибденовая к-та (II) — вода исследовано при 0°—70° и от —5 до 60° соответственно. Растворимость в системе I—H_2O исследовалась для 2 гидратов $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 16H_2O$ и $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$. Обнаружен гидрат с 29 молекулами H_2O. Растворимость в системе II — H_2O изучалась для 2 гидратов $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot 10H_2O$ и $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot 24H_2O$. Обнаружены гидраты с 22 и 25 молекулами H_2O. С. Бык

17043. **Растворимость молибденовой кислоты в воде и в растворах сернокислого натрия. Пономарев В. Д., Лебедев В. Б.**, Сб. научн. тр. Казахск. горно-металлург. ин-т, 1956, № 13, 339—352

Установлена зависимость растворимости молибденовой к-ты (I) в воде и водн. р-рах Na_2SO_4 (II) от кол-ва твердой фазы I в постоянном объеме р-рителя. С увеличением конц-ии II от 0 до 150 *г/л* растворимость I растет; р-ры содержат соответственно 5,0 и 1,7 *г* Mo на 1 *л* р-ра; при конц-ии II > 190 *г/л* растворимость I снижается. Кривая растворимости проходит через максимум вблизи 100°, что автор объясняет наличием колл. растворимости; это укладывается в разрабатываемую автором теорию диссолюционной пептизации (РЖХим, 1956, 12364, 38980).

Е. Банашек

17044. **Исследование растворимости системы Ca, Mg‖CO_3, SO_4—H_2O при 25° и $P_{CO_2} \approx 0{,}0012$ *атм*. Игнатьева О. К.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2183—2187

Растворимость системы Ca, Mg‖CO_3, SO_4—H_2O изучена при 25° и парц. давлении $CO_2 \sim 0{,}0012$ *атм*. Использовались кальцит, магнезит, доломит, гипс. Опыты по растворению проводились круглосуточно (до установления равновесия) от 7 до 136 суток с одновременным измерением pH среды. Эксперим. данные сопоставлены с результатами, полученными при $P_{CO_2} \approx 1$ *атм* (РЖХим, 1956, 3406); при $P_{CO_2} \approx$ ≈ 0,0012 *атм* установлено сильное понижение растворимости карбонатов. Доломит растворяется инконгруэнтно. С. Бык

17045. **Растворимость в воде и теплоты растворения целлюлозных олигосахаридов с короткими цепями. Тейлор** (The water solubilities and heats of solution of short chain cellulosic oligosaccharides. Taylor J. B.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 9, 1198—1203 (англ.)

Исследована растворимость олигосахаридов в воде при 25—65°. Описана аппаратура. Измерены теплоты растворения и плотности водн. р-ров. Получены ур-ния растворимости: целлобиоза (мол. в. 342) $\lg x_2 = 745/T + 0{,}402$; целлотриоза (мол. в. 504), $\lg x_2 = -1042/T + 1{,}166$; целлотетраоза (мол. в. 566), $\lg x_2 = -870/T + 0{,}255$; целлопентаоза (мол. в. 828), $\lg x_2 = -1541/T + 1{,}281$; где x_2 — мол. доля безводн. олигосахарида, T в °K. С. Бык

17046. **Исследование системы пиридин — бензол. Сообщение II. Криоскопия. Джордано-Орсини, Яннелли** (Studio del sistema piridina — benzene. Nota II. Comportamento crioscopico. Giordano-Orsini Paolo, Jannelli Liliana), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 2, 159—170 (итал.)

Вычисления с помощью ур-ния Онзагера (учитывающего «поле реакционного действия») показали практически отсутствие наведенного дипольного момента в молекуле бензола в системе бензол — пиридин (Сообщение I, РЖХим, 1958, 167). Это позволяет ожидать отсутствия аномалий в поведении системы при ее криоскопич. исследовании. С целью проверки такого предположения рассмотрены и обработаны опубликованные данные о системах бензол — пиридин и бензол — CCl_4. Найдены значения коэф. активности (γ) пиридина в пределах конц-ий от 0 до ~33 *Мл*. При этом γ переходит через значения 0,98... 0,92, 0,91... 0,96, 1,00. В области конц-ий > 33 *Мл* система образует эвтектику (при —60°) и твердые р-ры. Малые отклонения γ от единицы подтверждают предположение об отсутствии значительных аномалий. Приближение γ к единице в области ~33 *Мл* соответствует тому факту, что твердые р-ры в данной системе имеют свойства идеальных р-ров. Г. Левина

17047. **Политерма тройной системы вода — мочевина — сульфат магния. Сулайманкулов К., Бергман А. Г.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2226—2230

Система $MgSO_4$—$CO(NH_2)_2$—H_2O исследована визуально-политермич. методом в интервале от —19 до +20°. Изучено 9 разрезов системы. На диаграмме растворимости установлено 4 основных поля кристаллизации: льда, гомеоморфных форм мочевины, $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, которые сходятся в эвтектич. точке (—19°) и переходной (—12°).

С. Бык

17048. **Равновесие жидкость — жидкость в некоторых тройных системах и противоточная экстракция в горизонтальной трубке. Часть I. Основные положения. Рётлин, Крютчен, Шульце** (Gleichgewichte flüssig/flüssig in einigen ternären Systemen und Gegenstrom — Extraktion in einem horizontalen Rohr. 1. Teil: Grundlagen. Röthlin S., Crützen Jan L., Schultze Georg R.), Chem.-Ingr.-Techn., 1957, **29**, № 3, 211—219 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано равновесие в тройных системах вода — трихлорэтилен — метанол и бензол — диметилформамид — вода при 20, 35 и 50°. К. Сакодынский

17049. **Физико-химическое исследование системы моноэтаноламин — пиридин. Мигаль П. К., Кердиваренко М. А., Светкина Л. И., Френк-**

лах Н. Х., Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, **27,** 101—110

Определены уд. объем v, показатель преломления n_D и поверхностное натяжение σ р-ров моноэтаноламин (I) — пиридин (II). Изучено также восстановление I, II и их смесей на капельном Hg-электроде в водн. р-рах. Форма изотерм v, n_D и σ указывает на отсутствие существенного взаимодействия между компонентами. Ток восстановления I и II в водн. р-рах при постоянном потенциале линейно зависит от конц-ии. Рассмотрена зависимость суммарного тока восстановления от соотношения конц-ий I и II. Предложен вероятный механизм восстановления I. Ю. Варшавский

17050. Равновесие жидкость — кристаллы в системах с участием хризена. Кравченко В. М., Пастухова И. С., Докл. АН СССР, 1956, **111,** № 2, 355—357

Исследованы фазовые равновесия 10 двойных систем хризена (I) с соединениями, входящими в состав каменноугольной смолы (дибензатрен (II), пирен, флуорантен, антрацен, флуорен, аценафтен (IV), нафталин, карбазол (III), дифенилоксид, фенантрен (V)). V и II дают непрерывный ряд твердых р-ров. В остальных 9 системах образуются эвтектики; в системах I—III, I—IV и I—V обнаружены значительные конц-ии ограниченных твердых р-ров. На основании полученных данных рассчитана по ур-нию И. Ф. Шредера скрытая теплота плавления (растворения) хризена (6600 *кал/моль*). Приведены схемы разрезов моделей молекул (Кравченко В. М., Ж. физ. химии, 1950, **24,** 1033), построенных по усредненным структурным данным (Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М.— Л., 1950). Образование смешанных кристаллов автор связывает с близостью размеров моделей молекул I и II. Е. Банашек

17051. Система 2,4,6-тринитротолуол — пикриновая кислота. Беркардт (The system 2,4,6-trinitrotoluene — picric acid. Burkardt Lohr A.), J. Phys. Chem., 1957, **61,** № 8, 1130—1131 (англ.)

Методом термич. анализа с применением аппаратуры, описанной ранее (РЖХим, 1957, 51689), изучена диаграмма плавкости системы 2,4,6-тринитротолуол — пикриновая к-та (I). Т-ра ликвидуса определена визуально-политермич. методом, т-ра плавления эвтектики — по кривым нагревания при разности т-р между образцом и баней $< 0{,}1°$. В системе обнаружена одна эвтектич. точка при 63,3° и 33,5 мол.% I. Никаких доказательств в пользу образования соединений не получено. Ю. Кесслер

17052. Исследование комплексообразования в растворах тройных систем методами физико-химического анализа. VII. Система $AlBr_3$—$(C_2H_5)_2O$—C_6H_6. Горенбейн Е. Я., Пивнутель В. Л., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 20—22

Вязкость, электропроводность и плотность системы $AlBr_3$—$(C_2H_5)_2O$—C_6H_6 изучены при 15, 20 и 25°. Исследованию подвергались р-ры, у которых 1 молю р-рителя (C_6H_6) соответствовала сумма молей $AlBr_3 + (C_2H_5)_2O = 0{,}150 \pm 0{,}001$. Методика приготовления р-ров и техника измерений описаны ранее (РЖХим, 1954, 16049). $AlBr_3$ с $(C_2H_5)_2O$ образует в изученных р-рах комплексные соединения $AlBr_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ и $Al_2Br_6 \cdot (C_2H_5)_2O$. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 419. С. Бык

17053. Вязкость систем четыреххлористого кремния с кислородсодержащими органическими веществами. Удовенко В. В., Фиалков Ю. Я., Ж. неорган. химии, 1957, **2,** № 4, 868—872

Измерены при 20—45° вязкость и плотность бинарных систем, образованных четыреххлористым кремнием с метилацетатом, этилацетатом, анизолом, нитробензолом, дифенилкетоном, уксусной к-той и диметилсульфидом. Измерения проводились по описанной ранее (РЖХим, 1958, 414) методике. Все изотермы вязкости выпуклы к оси состава, что указывает на отсутствие хим. взаимодействия компонентов. С. Бык

См. также: Фазовые переходы 16838, 16875, 16887, 16928, 16930, 16931, 16933, 16934, 17306. Термохимия 17243, 17244. Термодинамика: кристаллов 16830 16920; жидкостей и р-ров 16834, 16950, 16953, 17164, 17302. Ур-ния состояния 16951, 16952. Равновесия 16762, 17070, 17166, 17299, 17316, 17318, 17327, 17342, 17343. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 16850—16853, 16899, 16915, 16935, 17201, 17204; неорганич. 16863, 16908, 16927, 17174, 17205, 17259, 17310, 17312, 17322, 17348, 18640; органич. 17176, 17179, 17187, 18625. Приборы и методы 17695, 17703—17706. Др. вопр. 16755, 16833, 16898, 16955, 18213

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

17054. Некоторые вопросы мономолекулярной реакции распада. Моритани (一分子脱離反應の二,三の問題. 守谷一郎), 化學 Kagaku, Chemistry (Kyoto), 1955, **10,** № 2, 62—66 (японск.)

17055. К теории вырожденного разветвления. I. Кинетические уравнения реакций с вырожденными разветвлениями. Ениколопян Н. С., Ж. физ. химии, 1956, **30,** № 4, 769—783

Рассмотрена кинетика цепных р-ций, протекающих с вырожденными разветвлениями (ВР) при линейном обрыве цепей. Если в-во, обусловливающее ВР, является конечным продуктом р-ции, то скорость р-ции непрерывно возрастает со временем, стремясь к очень большим значениям; падение скорости р-ции можно заметить только при учете расхода исходных в-в. Если в-во, обусловливающее ВР, является промежуточным продуктом, то р-ция протекает в 2 резко отличные друг от друга стадии: самоускорение (до тех пор, пока происходит накопление промежуточного продукта) и р-ция с постоянной скоростью (когда конц-ия промежуточного продукта достигает максим. значения). Добавки в исходную смесь в-в, обусловливающих ВР, увеличивают скорость 1-й стадии, практически не влияя на скорость 2-й. Получены кинетич. ур-ния для цепных р-ций с ВР при учете расходования исходных в-в. Г. Королев

17056. Реакция атомов водорода с фосфином. Уайлс, Уинклер (The reaction of hydrogen atoms with phosphine. Wiles D. M., Winkler C. A.), J. Phys. Chem., 1957, **61,** № 5, 620—622 (англ.)

Р-ция атомов Н с PH_3 изучалась при 73—286° в струе (РЖХим, 1957, 53956). Конц-ии атомов Н определялись путем их р-ции с HJ, HBr и C_2H_5Cl. Атомы Н полностью вступают в р-цию с HJ и HBr. Таким образом найдено, что скорость потока атомов Н составляет 10^{-5} моля в 1 сек. Продуктами р-ции атомов Н с PH_3 являются только красный Р и H_2. Зависимости степени превращения PH_3 от скорости потока PH_3 при 73 и 186° достигает постоянного значения, при 286° проходит через максимум. Г. Лавровская

17057. Реакция метильного радикала с кислородом и сравнение ее с другими реакциями третьего порядка. Хор, Уолш (The reaction of methyl radicals with oxygen and comparison with other third-

order reactions. Hoare D. E., Walsh A. D.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 8, 1102—1110 (англ.)

Путем применения методики, описанной ранее (Marcoffe and Noyes, Faraday Soc. Discussions, 1951, 10, 236), изучен фотолиз CH_3COCH_3 (10—200 *мм* рт. ст.) в присутствии CO_2 (0—280 *мм* рт. ст.) и малых добавок O_2 (0,033—0,917 *мм* рт. ст.) при 200°. Авторы предполагают, что образующиеся при фотолизе радикалы CH_3 вступают затем в р-ции с CH_3COCH_3, давая CH_4 и CH_3COCH_2; с CH_3, давая C_2H_6 и с O_2. Показано, что р-ция с O_2 протекает по ур-нию $CH_3 + O_2 + M = CH_3OO + M$ (1), где M — 3-я частица. При 200° и $M = CH_3COCH_3$ константа скорости (k) р-ции (1) равна $1{,}6 \cdot 10^{-31}$ $(см^3/моль)^2\ сек^{-1}$. Эффективность CO_2 как 3-й частицы, по сравнению с CH_3COCH_3, равна 0,1. Порядок р-ции (1) (третий) и величина k согласуются с соответствующими величинами для р-ций $H + O_2 + M = HO_2 + M$ и $CH_3 + CH_3 + M = C_2H_6 + M$, а также с теоретич. предсказаниями. По мнению авторов, р-ция $CH_3 + NO + M = CH_3NO + M$, протекающая при пиролизе ди-*трет*-бутилперекиси, также следует 3-му порядку, по крайней мере при давлениях перекиси $\sim$ 0,2 *мм* рт. ст.

Г. Королев

17058. **К вопросу о роли NO_3 при термическом разложении NO_2. Дейвидсон, Шотт** (On the role of NO_3 in the thermal decomposition of NO_2. Davidson Norman, Schott Garry L.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 317—318 (англ.)

На основании эксперим. данных, полученных различными авторами, показано, что введение Ашмором и Левиттом (РЖХим, 1957, 65686) в механизм термич. разложения NO_2 новой стадии $NO_2 + NO_2 \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} NO_3 + NO$ (2) (нумерация авторов) вполне обосновано. Вычисленные авторами величины k_2 (60 *моль/л сек*) и константы равновесия р-ции (2) $k_2/k_3 = 10^{-8}$ при 707° K, а также энергии активации (23 *ккал/моль*) сильно расходятся с величинами, полученными Ашмором и Левиттом.

Г. Королев

17059. **Замечание по поводу письма Дейвидсона и Шотта. Ашмор, Левитт** (Comment on letter by N. Davidson and G. L. Schott. Ashmore P. G., Levitt B. P.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 318 (англ.)

Приведен ряд соображений, касающихся причин расхождения между величинами, полученными авторами и Дейвидсоном и Шоттом (см. пред. реф.).

Г. Королев

17060. **Кинетика реакции $NO - N_2O_5$. Хисацунэ, Крофорд, Огг** (The kinetics of the $NO - N_2O_5$ reaction. Hisatsune I. C., Crawford Bryce, Jr, Ogg R. A., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4648—4652 (англ.)

При 20—30° и давл. 57—400 *мм* рт. ст. при помощи быстрорегистрирующего ИК-спектрометра изучено разложение N_2O_5 в присутствии NO. Газом-разбавителем служил N_2. Предполагается, что механизм р-ции включает стадии $N_2O_5 \rightleftarrows NO_2 + NO_3$ (1, 2); $NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$ (3). При давл. 400 *мм* рт. ст. константы скоростей $k_1 = 10^{14,1} \exp(-21\,000/RT)$ сек.$^{-1}$, $k_2/k_3 = 10^{-2,2} \exp(1400/RT)$; при 57 *мм* рт. ст. $k_1 = 10^{13,1} \exp(-20\,000/RT)$ сек.$^{-1}$, $k_2/k_3 = 10^{-3,2} \exp(+2\,300/RT)$.

Г. Ко о в

17061. **Реакция окиси углерода с озоном. Хартек, Дондс** (Reaction of carbon monoxide and ozone. Harteck P., Dondes S.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1734—1737 (англ.)

Изучена кинетика р-ции $CO + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2$ при 35, 100, 180 и 258° и атмосферном давлении в статич. и струевых условиях. Конц-ия O_3 по ходу превращения определялась йодометрически, а конц-ия CO_2 — путем поглощения р-ром $Ba(OH)_2$. После того как накопится некоторое кол-во CO_2, р-ция протекает со скоростью термич. разложения O_3 в отсутствие CO, скорость же предшествующей стадии на порядок выше. Набивка пирексового реакционного сосуда стеклянной ватой, а также применение различных способов очистки исходных в-в практически не влияет на скорость быстрой начальной стадии. При обсуждении механизма р-ции рассматриваются также результаты предыдущей работы (РЖХим, 1956, 42751).

Г. Королев

17062. **Реакции изотопного обмена. Обмен галоида между $SiCl_4$ и HCl. Хербер** (Isotopic exchange reactions. The halogen exchange between $SiCl_4$ and HCl. Herber Rolfe H.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 653—655 (англ.)

Кинетика изотопного обмена Cl между $SiCl_4$ и HCl изучалась с применением радиоизотопа Cl^{36} в газовой фазе при 90—108°. Для радиохим. анализа HCl отгоняли от $SiCl_4$ при 78° и переводили в Hg_2Cl_2. Р-ция 1-го порядка по HCl, 2-го порядка по $SiCl_4$, кажущаяся тримолекулярная константа скорости $k = 1{,}08 \cdot 10^{9} \times \exp(-22\,400/RT)$ $л^2\ моль^{-2} сек^{-1}$. Изменение отношения поверхности сосуда к объему не влияет на величину k. Предполагается, что обмен идет с образованием лабильной промежуточной частицы $HSiCl_5$, которая медленно обменивает Cl с $SiCl_4$.

Д. Кнорре

17063. **Экспериментальное определение температуры стационарного разложения гидразинов, гидратированных в различной степени. Паннетье, Артулари** (Détermination expérimentale de la température de décomposition stationnaire d'hydrazines plus ou moins hydratées. Pannetier Guy, Hartoulary Bodolphe de), J. chim. phys. et phys.-chim., biol., 1956, **53**, № 1, 71—79 (франц.)

Оптическим методом измерены т-ры (T) стационарного разложения паров N_2H_4 в смесях с парами H_2O (60—85% N_2H_4). T линейно возрастает с увеличением конц-ии N_2H_4 в смеси. Для гидрата ($[N_2H_4] = 64{,}5\%$) $T = 1180 \pm 20°$, а для $[N_2H_2] = 82{,}5\%$ $T = 1425°$. Эти данные не согласуются с результатами Муррея (Murray, Hall, Trans Faraday Soc., 1951, **40**, 743), полученными в предположении, что разложение N_2H_4 протекает по схеме: $N_2H_4 \rightarrow NH_3 + {}^1/_2N_2 + {}^1/_2H_2$. В условиях опытов ассоциация не имела места ни в парах N_2H_4, ни в парах H_2O.

Г. Королев

17064. **Ингибирование инициированного искрой разложения паров гидразина добавками водорода, азота и аргона. Пеннетье, Генбо** (Conditions d'inhibition par l'hydrogène, l'azote et l'argon de l'autodécomposition brutale de vapeurs d'hydrazine mélangées à ces gaz. Pannetier Guy, Guenebaut Henri), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 700—703 (франц.)

В сферич. колбе объемом 250 *мл* изучено разложение N_2H_4 под действием электрич. искры, генерируемой в ВЧ-разряде. N_2H_4 получался дегидратацией гидратов N_2H_4. Путем титрования KJ или ацетоном установлено, что полученный таким образом N_2H_4 содержит 98% N_2H_4 и 2% H_2O. Разложение N_2H_4 наблюдалось по сопровождающей его люминесценции. При 35° разложение происходит только при давл. (P) > 25 *мм* рт. ст., а при 90° — при $P > 40$ *мм* рт. ст. В присутствии добавок H_2, N_2 и Ar при 90° $P_{N_2H_4}$ при котором начинается разложение N_2H_4, повышается, причем этот эффект возрастает в ряду $Ar < N_2 < H_2$. Ингибирующее действие этих газов объяснено в рамках чисто теплового механизма взрывного разложения N_2H_4, причем наибольшая эффективность H_2 по срав-

нению с N_2 и Ar объясняется тем, что из всех трех добавлявшихся газов H_2 обладает наивысшей теплоемкостью. Г. Королев

17065. Ингибирующее влияние бутана на взрывной распад паров гидразина. Применение к получению безводного гидразина. Паннетье, Гено (Effet inhibiteur du butane sur la décomposition explosive de la vapeur d'hydrazine. Application a la préparation d'hydrazine anhydre. Pannetier Guy, Guenot Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 18, 2236—2239 (франц.)

Расхождения в значениях нижнего предела (по давлению) распространения взрывного распада паров гидразина, инициированного местным нагревом: 12 *мм* рт. ст. (Rapport, 4, 460, US Bureau of Mines, 1949) и 38 *мм* рт. ст. (см. пред. реф.), авторы объясняют возможной примесью воздуха в первом случае. Воспламенение гидразина тормозится N_2, Ar и H_2, в соответствии с отношением теплопроводность : теплоемкость. Особенно велик тормозящий эффект C_4H_{10}, полностью подавляющего распространение взрыва, напр. при парц. давлении бутана 96 *мм* рт. ст. и давлении гидразина 460 *мм* рт. ст. Это дает возможность безопасного получения безводн. гидразина из его гидрата при атмосферном давлении при проведении разгонки в струе C_4H_{10}. А. Соколик

17066. Пиролиз оксалата свинца; изотопный эффект и состав продуктов. Янкуич, Копленд (The pyrolysis of lead oxalate; isotope effects and product composition. Yankwich Peter E., Copeland James L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2081—2086 (англ.)

При 350—625° изучен пиролиз PbC_2O_4 в токе сухого He. Отношение конц-ий $CO_2 : CO = y$ в продуктах пиролиза возрастает с увеличением т-ры, а величина $R_{CO_2} : R_{CO} = x$ (R — изотопное отношение $C^{13} : C^{12}$ в CO_2 или в CO) уменьшается; при 350° $y = 2{,}77$, $x = 1{,}0060$; при 625° $y = 4{,}46$, $x = 1{,}0002$. Показано, что в условиях пиролиза изотопный обмен между CO и CO_2 практически не происходит. Обсужден механизм пиролиза, причем предполагается, что молекулы PbC_2O_4 распадаются двумя параллельными путями: при разрыве связи C—C и отщеплении кислорода. Г. Королев

17067. Термическое разложение хлороформа. II. Кинетика. Семелюк, Бернстейн (The thermal decomposition of chloroform. II. Kinetics. Semeluk George P., Bernstein Richard B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 46—49 (англ.)

Термический распад $CHCl_3$ и $CDCl_3$ при 450—525° в статич. и струевых условиях протекает гомогенно и тормозится продуктом р-ции HCl (или DCl). Отношение констант скоростей (K_H/K_D) распада $CHCl_3$ и $CDCl_3$ равно 1,2. Та же величина изотопного эффекта найдена при распаде смеси $CHCl_3 + CDCl_3$ (1 : 1), (определение отношения HCl:DCl). Энергия активации распада $CHCl_3$ равна $37{,}2 \pm 2$ *ккал/моль*, предэкспоненциальный фактор $6{,}3 \cdot 10^8$ $сек^{-1}$. При малых процентах превращения скорость р-ции определяется ур-нием $-d[CCl_3H]/dt = K[CCl_3H] / \{1 + b[HCl]\}^{1/2}$. Предложен цепной механизм р-ции $CHCl_3 \rightarrow CCl_2H + Cl$; $Cl + CCl_3H \rightleftarrows HCl + CCl_3$; $CCl_3 + Cl \rightarrow CCl_4$, $CCl_3 \rightarrow CCl_2 + Cl$; $CCl_2 + CCl_3H \rightarrow C_2Cl_4 + HCl$. Верхняя граница энергии диссоциации C — Cl-связи в $CHCl_3$ оценена в 72 *ккал/моль*. Часть I см. РЖХим, 1956, 46794. С. Поляк

17068. О дегидратации метилрициинолеата в паровой фазе. Марута, Ивама (シノレイン酸メチルの氣相脫水反應について. 丸田銓二朗, 岩間文男), **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 5, 480—482 (японск.)

17069. Исследование кинетики начальной стадии окисления метана, катализированного окисью азота. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 798—810

Изучена кинетика накопления CH_2O и CH_3OH при катализированном NO (0,02—2%) окислении CH_4 при 600—700° в струе при малых временах контакта (0,02—0,12 сек.). Основным продуктом р-ции является CH_2O; конц-ия CH_3OH в 5—10 раз меньше, чем конц-ия CH_2O. Кинетика накопления CH_2O следует ур-нию $[CH_2O] = a_0/\varphi(e^{\varphi t} - 1)$, а CH_3OH — ур-нию $[CH_3OH] = a_0'/\varphi(e^{\varphi t} - \varphi t - 1)$, где t — время, a_0 (или a_0') — скорость зарождения активных центров, φ характеризует разветвление цепей. Обнаружено, что φ линейно возрастает с увеличением $[O_2]$ и с уменьшением [NO], что, по мнению авторов, указывает на участие O_2 в процессе разветвления цепей и на взаимодействие NO с активными центрами, ведущими цепи. Величина a_0 пропорциональна [NO]. Конц-ия CH_2O возрастает с увеличением [NO] до предельного значения. Энергия активации зарождения цепи (E_{a_0} *ккал/моль*) равна 28, а энергия активации разветвления 72. Малая величина E_{a_0}, по мнению авторов, указывает на гетерог. характер инициирования NO. Предложен механизм инициированного NO окисления CH_4, включающий первичное зарождение бирадикала ·O·, размен его на 2 монорадикала $\dot{C}H_3$ и $\dot{O}H$ и развитие цепей начальной стадии через радикал $CH_3O\dot{O}$. Ответственным за вырожденное разветвление авторы считают CH_3O, накапливающийся при распаде $CH_3O\dot{O}$. Г. Королев

17070. Нахождение данных кинетики реакции по ассоциационно-диссоциационному равновесию водородно связанных ассоциатов с помощью измерений поглощения ультразвука в разбавленных растворах. Майер, Рудольф (Bestimmung reaktionskinetischer Daten an Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichten von H-Brücken-Assoziaten durch Ultraschallabsorptionsmessungen an verdünnten Lösungen. Maier Wilhelm, Rudolph Heinz Dieter), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 944—951 (нем.)

Рассматриваются общая теория дополнительного поглощения ультразвука, вызванного хим. р-цией между в-вами в разб. нейтр. р-рах и спец. приложение этой теории к случаю равновесия мономер — димер. В последнем случае ф-лы поглощения принимают очень простой вид и позволяют определить все кинетич. данные р-ции из измерений поглощения ультразвука при одной единственной частоте звуковых колебаний. Приложение теории к случаю равновесия мономер — димер бензойной к-ты в разб. р-ре CCl_4 привело к следующим результатам: для димеризации $E = 33$ *ккал/моль*, $k = 5{,}4 \cdot 10^{-10}$ $сек.^{-1}$; для диссоциации $E = 13{,}8$ *кал/моль*, $k = 0{,}72 \cdot 10^6$ $сек.^{-1}$ (E и k — энергия активации и константа скорости при 25°). Л. Дмитренко

17071. Разложение феррата (6+) калия в концентрированных растворах KOH. Ежовская-Тшебятовская, Вронская (Decomposition of potassium ferrate (6) in concentrated KOH solutions. Jeżowska-Trzebiatowska B., Wrońska M.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 6, 659—662 (англ.; рез. русск.)

Изучена кинетика разложения разб. р-ров ($2 \cdot 10^{-4}$—$6 \cdot 10^{-4}$ M) K_2FeO_4 до Fe^{3+} и O_2 в 7 M и 10 M KOH при 20 и 30°. Начальная р-ция следует 1-му порядку относительно конц-ий K_2FeO_4 и OH^-. Энергия активации р-ции 8,6 *ккал/моль*. При достижении произведения растворимости $Fe(OH)_3$ порядок р-ции уменьшается до $^1/_2$, по-видимому, вследствие р-ции на поверхности частиц $Fe(OH)_3$. Предложен механизм р-ции, включающий образование промежуточных комплексов $FeO_4^{2-} \cdot 2OH^-$, FeO_4^{4-} и $FeO_3^{2-} \cdot OH^-$. А. Ревзин

17072. К вопросу о гомогенном каталитическом разложении гипохлоритов. (2. Действие некоторых анионов на скорость разложения гипохлорита натрия). Прокопчик А. Ю., Берецкис Б. В., Liet TSR Mokslų Akad. darbai, Тр. АН ЛитССР, 1957, Б3(II), 3—16 (рез. лит.)

Изучен процесс самопроизвольного разложения NaClO под действием анионов: нитрата, хлорида, фторида, сульфата, ацетата, бората и фосфата в щел. р-рах при т-рах 60 и 75°. Скорость разложения NaClO при 60° не зависит от присутствия в р-ре ионов SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^- и Cl^-. Борат и фосфат заметно ускоряют процесс разложения NaClO, причем, начиная с определенных конц-ий, проявляется их специфич. действие — изменяются порядок и механизм р-ции разложения NaClO. Энергия активации р-ции равна 25,4 *ккал/моль*. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 22377.

В. Пикаева

17073. Кинетика окисления бромид-иона в водной азотной кислоте. Лонгстафф (The kinetics of oxidation of bromide ion in aqueous nitric acid. Longstaff Jean V. L.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3488—3496 (англ.)

Кинетика окисления Br^- в водн. р-рах HNO_3, содержащих некоторое кол-во нитрита, изучалась при 25° путем колориметрич. определения $[HNO_2]$ и спектрофотометрич. определения образовавшегося Br_2 (4110—4200 А) по ходу р-ции. Скорость р-ции пропорциональна $[Br^-]$ и $[HNO_2]^{1,5}$, причем константа скорости k растет с ростом активности (a) HNO_3 приблизительно, как $a^{1,5}$. Р-ция ускоряется добавками $NaNO_3$ и в большей степени $NaClO_4$. Замена части HNO_3 на H_2SO_4 приводит к некоторому увеличению k. Лимитирующей стадией является распад комплекса $N_2O_3BrH^+$, который образуется в результате системы обратимых р-ций $^3/_2HNO_2 + ^1/_2HNO_3 + HBr + H^+ \rightleftarrows N_2O_3BrH^+ + ^3/_2H_2O$.

Д. Кнорре

17074. Реакции изотопного обмена ионов нептуния в растворе. V. Обмен Np (5+) — Np (6+) в D_2O. Салливан, Коэн, Хайндман (Isotopic exchange reactions of neptunium ions in solution. V. The Np (V) — Np (VI) exchange in D_2O. Sullivan J. C., Cohen Donald, Hindman J. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3672—3674 (англ.)

Ранее описанным методом (часть IV, РЖХим, 1957, 11224) исследован изотопный обмен Np(5+) — Np(6+) в р-ре перхлоратов. Константа скорости обмена k увеличивается с повышением ионной силы μ. ClO_4^- не влияет на k при $\mu < 3$ и подавляет k при $\mu > 3$. Найдена зависимость $k = k_1 + k_2$ (H^+), свидетельствующая о наличии двух механизмов обмена: А) зависящего от кислотности и Б) не зависящего от кислотности. При 4,5° $k_1 = 73,5$, $k_2 = 15$ *л моль*$^{-1}$*/сек*. Энергия активации E обмена по механизму А равна 15 ± 7, а по механизму Б 12 ± 5 *ккал/моль*. Введение в р-р D_2O вместо H_2O приводит к понижению k и повышению E. В 3 *М* р-ре надхлорной к-ты $k_{H^+}/k_D = 1,2$, а в 0,1 *М* р-ре к-ты 1,4. Эти данные свидетельствуют о замедлении дейтерием обмена по механизму Б и об ускорении обмена по механизму А. Предполагается, что обмен по механизму Б протекает путем передачи электрона через водный мостик в активированном комплексе (O—Np—O—H—O—H—O—Np—O)$^{3+}$. Обмен по механизму А, по-видимому, катализируется ионами гидрония (РЖХим, 1957, 22653)

Б. Каплан

17075. Потенциометрическое изучение реакции между нитратом ртути (2+) и феррицианидом калия. Саксена (Potentiometric studies on the reaction between mercuric (mercury) and potassium ferricyanide. Saxena Ram Sahal), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 13, 375—376 (англ.)

Р-ция между $Hg(NO_3)_2$ (I) и $K_3Fe(CN)_6$ (II) изучалась потенциометрически. Конечная точка соответствует образованию и полному осаждению $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$. При прибавлении I к II получаются воспроизводимые кривые правильной формы с резким скачком потенциала. Скачок потенциала уменьшается в присутствии C_2H_5OH и исчезает в разб. р-рах реагентов. При прибавлении II к I не получено удовлетворительных результатов. См. также РЖХим, 1955, 13804.

А. Р.

17076. Гомогенная каталитическая активация молекулярного водорода солями серебра в водных растворах. II. Исследование высокотемпературной гидрогенизации и обмена. III. Осаждение металлического серебра из растворов различных солей серебра. Уэбстер, Халперн (Homogeneous catalytic activation of molecular hydrogen in aqeous solution by silver salts. II. High temperature hydrogenation and exchange studies. III. Precipitation of metallic silver from solutions of various silver salts. Webster A. H., Halpern J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1239—1245; 1245—1248 (англ.)

II. При 30—110° и давлениях H_2 0,7—4,0 *атм* изучена кинетика катализированного Ag^+ восстановления $Cr_2O_7^{2-}$ мол. H_2 в водн. р-рах. Предполагается, что в реакционной системе параллельно протекают следующие р-ции: $2Ag^+ + H_2 \xrightarrow{k} 2AgH^+$; $Ag^+ + H_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AgH + H^+$; $AgH + Ag^+ + \xrightarrow{k_2}$ промежуточные продукты $\xrightarrow[\text{быстр}]{}$ конечные продукты. Скорость восстановления следует ур-нию $-d[H_2]/dt = k[Ag^+]^2[H_2] + k_1[Ag^+]^2[H_2]/([Ag^+] + [H^+]k_{-1}/k_2)$, (1), где $k = 6,8 \cdot 10^7 \exp(-14\,700/RT)$ *л²/моль² сек*, $k_1 = 1,2 \cdot 10^{12} \exp(-24\,000/RT)$ *л/моль сек*, $k_{-1}/k_2 = 2,3 \cdot 10^7 \exp(-14\,000/RT)$. Добавление D_2O к реакционному р-ру приводит к появлению HD в газовой фазе, что, по мнению авторов, обусловлено р-цией $D^+ + AgH \rightarrow Ag^+ + HD$. При очень малых конц-иях $Cr_2O_7^{2-}$ наблюдаются отклонения от ур-ния (1).

III. При 70—110° и давлении H_2 4 *атм* в автоклаве изучена кинетика р-ции $2Ag^+ + H_2 \rightarrow 2Ag + 2H^+$ (2). В р-ре перхлората в присутствии $Cr_2O_7^{2-}$ осаждение Ag не происходит до тех пор, пока $Cr_2O_7^{2-}$ полностью не израсходуется. Скорость р-ции (2) при 110° в 1,2—1,6 раза меньше, чем скорость, рассчитанная по ур-нию (1). Более высокая скорость р-ции (2) в р-рах CH_3COONa или этилендиамина (ЭДА) объясняется тем, что в этих случаях H_2 реагирует с CH_3COOAg или $Ag(ЭДА)_2^+$. В р-ре цианида р-ция при 70° не идет. Реакционная способность Ag^+ и его комплексов по отношению к H_2 уменьшается в ряду $CH_3COOAg > Ag(ЭДА)^+ > Ag^+ >> Ag(CN)_2^-$, отношение констант скоростей k равно $80 : 25 : 1 << 1$. В р-рах CH_3COONa и ЭДА р-ция следует 1-му порядку по Ag^+, причем в первом случае k почти линейно возрастает с увеличением конц-ии CH_3COONa, а во втором $k = k_0 + k_c\,[OH^-]$. Часть I см. РЖХим, 1957, 3789. Г. К.

17077. Разложение кислоты Каро, катализируемое ионом нитрония. Кун (The nitronium ion catalyzed decomposition of Caro's acid. Kuhn Lester P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3661—3664 (англ.)

Кинетика разложения к-ты Каро H_2SO_5 в присутствии HNO_3 изучалась в 85—98%-ной H_2SO_4 по кол-ву выделяющегося O_2. При конц-ии $H_2SO_4 < 91\%$ р-ция следует порядку —1 относительно конц-ии H_2SO_5, при конц-ии H_2SO_4 выше 95,5% — порядку +1 (соответствующие константы скорости k_{-1} и k_1); относительно конц-ии HNO_3 р-ция следует 2-му порядку. Добавление воды, $KHSO_4$ и NH_4HSO_4 увеличивает k_1 и уменьшает k_{-1}. Добавление *м*-динитробензола и облучение УФ-светом не влияют на скорость р-ции. Энергия актива-

ции (*ккал/моль*): по k_1 13,3, по k_{-1} 15,3. Предложен механизм р-ции, в котором в стадии, лимитирующей скорость, NO_2^+ реагирует с $NO_2SO_5^-$ с образованием NO^+, быстро окисляющегося затем в NO_2^+ ионом HSO_5^-. А. Ревзин

17078. Обмен в монозамещенных перекисях. Леви, Кэмпбелл, Едвардс, Маклехлан (The exchange behavior of monosubstituted peroxides. Levey Gerrit, Campbell Donald R., Edwards John O., Maclachlan Jane), J. Amer. Chem., Soc., 1957, 79, № 8, 1797—1799 (англ.)

Изучен изотопный обмен к-ты Каро (мононадсерная к-та), надуксусной к-ты, надбензойной к-ты с соответствующими анионами: $S^{35}O_4^{2-}$, $CH_3C^{14}O_2^-$, C_6H_5-$C^{14}O_2^-$, при 25—100°. Обмен протекает с очень малой скоростью. С. Поляк

17079. Окисление с помощью азотистой и азотной кислоты. Часть V. Кинетика нитрозирования алифатических кетонов. Сингер, Вамплу (Oxidation by nitrous aud nitric acid. Part V. The kinetics of nitrosation of aliphatic ketones. Singer K., Vamplew P. A., Miss), J. Chem. Soc., 1957, July, 3052—3059 (англ.)

Изучена кинетика р-ции HNO_2 с ацетоном (I), метилэтил-(II), диэтил-(III), метил-*н*-пропил-(IV), метилизопропил-(V) и метилизобутилкетоном (VI) в присутствии 0,1—3 *M* $HClO_4$ при постоянной ионной силе р-ра μ 3,1 *M* и т-ре 0°—40°. Р-ция следует 1-му порядку относительно конц-ий HNO_2 и кетона. Константа скорости р-ции *k* подчиняется ур-нию $k = k_0 + k_1[H^+]$. Величина k_0 одинакова для всех кетонов, кроме I и V. Скорость нитрозирования увеличивается в ряду I, VI, II, IV, V. Энергии активации (*ккал/моль*) и предэкспоненты *A* (*л/моль сек*) для I—III 15,5—16,1 и $(0,54—2,7) \cdot 10^8$, для IV 19,7 и $2,7 \cdot 10^{11}$ соответственно и мало зависят от конц-ии к-ты. В присутствии H_2SO_4 и переменной μ выдерживается соотношение $\lg(k - k_0) = a + bH_0$, где H_0 — кислотная функция Гамметта, *a* и *b* — постоянные. Авторы считают, что в стадии, лимитирующей скорость р-ции, преобладает атака NO^+ на карбонильный атом O в кето-форме кетона. Часть IV см. РЖХим, 1957, 63177. А. Ревзин

17080. К вопросу об автоокислении ацетальдегида и бензальдегида. Абель (Über einen Hinweis betreffend Autoxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd. Abel E.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 4, 547—551 (нем.)

Автор полагает, что наблюдаемое (Poethke W., Andriss E., Pharmazie, 1950, 5, 61) увеличение скорости автоокисления C_6H_5CHO (I) и CH_3CHO (II) в присутствии Pd с возрастанием щелочности р-ра обусловлено, р-цией $O_2 + OH^- \rightarrow \bar{O}\bar{O}OH$ (1). Если вместо OH^- в качестве ионного катализатора применяется какой-либо другой катион или анион (Cl^-, Fe^{2+} и т. д.), то ур-ние (I) примет вид: $O_2 + X \rightleftarrows \bar{O}O\overset{+}{X}$. Окисление альдегидов I или II в этом случае, по мнению автора, протекает по схеме $RH + \overset{+}{X}\bar{O}\bar{O} \rightarrow R + H^+ + X + \bar{O}O \rightarrow R + HO_2 + X \rightarrow$ перкислота $+ X$, где X-катализирующий ион RH — I или II, R — соответствующий радикал. Г. Королев

17081. Кинетика перегруппировки и окисление гидразобензола в растворе. Часть I. Перегруппировка и спонтанное окисление. Часть II. Катализированное окисление. Блэккаддер, Хиншелвуд (The kinetics of the rearrangement and oxidation of hydrazobenzene in solution. Part I. The rearrangement and spontaneous oxidation. Part II. The catalysed oxidation. Blackadder D. A., Hinshelwood Cyril), J. Chem. Soc., 1957, July, 2898—2903; 2904—2906 (англ.)

I. Перегруппировка гидразобензола (I) в смесь бензидина (II) и дифенилина (III) изучалась в 44 и 93%-ном спирте при 25° в кислых р-рах путем одновременного определения I, II, III по ходу р-ции спектрофотометрированием р-ра при 245, 270 и 285 *мμ*. Окисление I мол. O_2 изучалось в 44%-ном спирте путем определения по ходу р-ции образующегося азобензола (IV) спектрофотометрированием р-ра при 435 *мμ*. Перегруппировка является р-цией 1-го порядка по I, в 0,015 *M* HCl и 44%-ном спирте константа скорости $k = 7,6 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$ и *k* пропорциональна $[HCl]^2$. Определяющей стадией процесса, по мнению авторов, является р-ция H^+ с однопротонизованной формой I. Окисление является р-цией 1-го порядка по I, скорость его не зависит от конц-ии O_2, начиная с некоторого парц. давления O_2, и падает с уменьшением pH. Определяющей стадией является отщепление 2-го протона от однажды депротонизованной формы I, после чего проходит мгновенное окисление образовавшегося дважды заряженного аниона.

II. При 25° и pH 13 в р-ре, насыщенном воздухом, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Be, Mg, Cd, Zn, Tl, Hg, Pb, B, W не влияют на скорость окисления I; Ni, Ti, Mn, Ag, Au, Fe увеличивают скорость окисления на 10—40%; Cr, Co, U — на 50—90%; Cu в 8,5 раз. Каталитич. действие Cu обусловлено р-цией $I + 2Cu^{2+} \rightarrow IV + 2H^+ + 2Cu^+$, идущей и в отсутствие O_2. В присутствии O_2 Cu^+ быстро окисляется, регенерируя Cu^{2+}. Мономолекулярная константа скорости не зависит от конц-ии O_2, начиная с некоторого крит. значения. При pH 10 *k* растет с ростом $[CuCl_2]$ до $1 \cdot 10^{-5}$, а при дальнейшем увеличении $[CuCl_2]$ не меняется. При pH 13 *k* растет линейно с ростом $[CuCl_2]$. Характер зависимости *k* от pH указывает, что активными являются колл. частицы $Cu(OH)_2$. Д. Кнорре

17082. Кинетика и механизм каталитических превращений ацетилена. I. Кинетика жидкофазной гидратации ацетилена в присутствии солей ртути. Флид Р. М., Моисеев И. И., Калмыкова Е. М. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 904—910 (рез. англ.)

Изучалась кинетика жидкофазной гидратации C_2H_2 в динамич. условиях при 96—98° в присутствии солей Hg (2+) с различными анионами. Скорость р-ции подчиняется ур-нию 1-го порядка относительно C_2H_2. Установлена линейная зависимость между lg константы скорости р-ции и окислительным потенциалом контактного р-ра ε, независимо от состава контактного р-ра и конц-ии к-ты; чем больше ε, тем меньше энергии активации. Авторы считают, что лимитирующей стадией является образование промежуточного комплекса C_2H_2 с ионом Hg. Г Лавровская

17083. Кинетика присоединения синильной кислоты к некоторым ациклическим кетонам. Жюльен, Муссерон, Фоше (Cinétique d'addition de l'acide cyanhydrique sur certaines cétones acycliques. Jullien Jean, Mousseron Max, Fauché Paul), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 401—407 (франц.)

Кинетика присоединения HCN к кетонам изучалась в 50%-ном водн. C_2H_5OH по уменьшению конц-ии HCN. Скорость р-ции падает с увеличением $[H^+]$. Энергии активации *E* (в *ккал/моль*) и логарифмы предэкспоненциальных множителей lg*B* (в *л/моль мин*) равны соответственно для R_2CO при R — CH_3 (I) E 17,7 и 10,4, R — C_2H_5 (II) 14,7 и 8,3, R — *изо*-C_3H_7 12,7 и 6,5, R — *н*-C_3H_7 (III) 15,6 и 8,7, R — *н*-C_4H_9 (IV) 14,0 и 7,6; для хлорзамещенных I 13,9 и 9,7, II 12,8 и 9,0, III 9,9 и 6,4, IV 8,9 и 6,0, для $RCOCH_3$ при R — C_2H_5 16,3 и 9,4, R — *изо*-C_3H_7 11,9 и 6,6, R — *трет*-C_4H_9 13,7 и 7,3. Константы скорости для различных незамещ. кетонов мало различаются, но у хлорзамещ. *н*-алкилкетонов они в 130—200 раз больше, чем у I. Д. Кнорре

17084. Кинетика присоединения синильной кислоты к некоторым алициклическим кетонам. Жюльен, Муссерон, Фоше (Cinétique d'addition de l'acide cyantydrique sur certaines cétones alicycliques. Jullien Jean, Mousseron Max, Fauché Paul), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 408—410 (франц.)

Кинетика присоединения HCN к кетонам изучалась в 50%-ном водн. C_2H_5OH в присутствии ацетатного буфера. Энергии активации E (*ккал/моль*) и логарифмы предэкспоненциальных множителей $\lg B$ (B в *лмоль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$) равны для циклопентанона (I) 19,8 и 11,8, циклогексанона (II) 13,4 и 8,4, циклогептанона (III) 14,8 и 8,5, для хлорзамещенных I 11,5 и 7,4, II 16,5 и 11,9, III 13,8 и 8,9. Отношение бимолекулярных констант скоростей для хлорзамещ. и соответствующего незамещ. кетона равно для I 57, для II 10, для III 15. Д. Кнорре

17085. Реакция малоновой и моноалкилмалоновых кислот с йодом. Бхале, Бафна, Бхагват (Reaction of malonic and monoalkyl malonic acids with iodine. Bhale V. M., Bafna S. L., Bhagwat W. V.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 5-6, 298—302 (англ.)

Кинетика р-ции малоновой (I), метил- (II), этил- (III), *н*-пропил- (IV), *н*-бутил- (V) и *н*-гексилмалоновой к-ты (VI) с J_2 изучалась в избытке к-ты при 0° и 30° кондуктометрически. Р-ция следует нулевому порядку, константа которой k_0 подчиняется ур-нию k_0/[к-та] = $k + k'$ [к-та]. При переходе от I к замещ. к-там k уменьшается в $\sim$ 10 раз вследствие индуктивного влияния алкильной группы; для III k несколько больше, чем для **II, IV, V** и **VI**. Энергия активации для II — IV 17,5—18,0 *ккал/моль*. А. Ревзин

17086. Каталитическое гидрирование. Часть I. Гидрирование ненасыщенных аминов на окиси платины. Деверё, Пейн, Пилинг (Catalytic hydrogenation. Part I. The hydrogenation of unsaturated amines over platinic oxide. Devereux J. M., Payne K. R., Peeling E. R. A.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2845—2851 (англ.)

Кинетика гидрирования ряда аминов на окиси Pt изучалась в 95%-ном C_2H_5OH при 30° путем измерения поглощения H_2. При гидрировании NN-диметиланилина, NN-диметил-*м*-толуидина, NN-диметил-*п*-толуидина, пиридина и пиррола скорость р-ции резко возрастает при добавлении HCl. Этот эффект исчезает после образования продукта восстановления в кол-ве, эквивалентном добавленной HCl. Авторы связывают это явление с отравлением катализатора продуктами, которые являются значительно более сильными основаниями, чем исходные амины. Добавка HCl переводит продукты в нетоксичную аммониевую форму. Восстановление хинолина идет в две стадии. На первую, приводящую к образованию 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, более слабого основания, чем исходный хинолин, добавки HCl не влияют. Вторая стадия — восстановление до сильного основания — декагидрохинолина — идет лишь в присутствии необходимого кол-ва HCl. NN-диметилбензиламин (I) и NN-диметилфенэтиламин являются сильными основаниями и их восстановление ускоряется в присутствии HCl. В отсутствие необходимого кол-ва HCl I подвергается расщеплению на толуол и диметиламин. Д. Кнорре

17087. Изучение кинетики реакций производных тиомочевины. II. Диметилтиомочевины. Шоу, Уокер (Kinetic studies of thiourea derivatives. II. The dimethylthioureas. Shaw William H. R., Walker David G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3683—3686 (англ.)

1,3-диметил-2-тиомочевина разлагается в водн. р-ре при 100—140° и pH < 9 на CH_3NH_2 и COS по р-ции 1-го порядка. Энергия активации р-ции E равна 36,3 *ккал/моль*, предэкспонент $A = 3{,}69 \cdot 10^{14}$ сек$^{-1}$. 1,1′-диметил-2-тиомочевина разлагается в водн. р-ре при 80—120° по р-ции 1-го порядка на тиоцианат и $(CH_3)_2NH$. $E = 34{,}6$, $A = 3{,}9 \cdot 10^{14}$. Скорость образования этих р-ций не зависит от ионной силы р-ра и pH. В нейтр. и щел. средах происходит также образование сульфида по параллельной р-ции, катализируемой основаниями. Авторы считают, что метильные группы не мигрируют во время р-ции и что происходит внутримолекулярный перенос H с последующей диссоциацией активированного комплекса. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 3850. А. Ревзин

17088. Внутрикомплексные соединения как катализаторы гидролиза изопропилметилфосфонфторидата и диизопропилфосфорфторидата. Кортни, Густафсон, Уэстербак, Хюютияйнен, Чаберек, Мартелл (Metal chelate compounds as catalysts in the hydrolysis of isopropyl methylphosphonofluoridate and diisopropylphosphorofluoridate. Courtney R. C., Gustafson R. L., Westerback S. J., Hyytiainen H., Chaberek S. C., Jr, Martell A. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3030—3036 (англ.)

Кинетика гидролиза изопропилметилфосфонфторидата (зарина) (I) и диизопропилфосфорфторидата (II) изучалась в присутствии различных внутрикомплексных соединений (ВКС) металлов с органич. в-вами при 25,3°. Для I ВКС с Cu^{2+} составляют следующий ряд в порядке уменьшения каталитич. активности: диамины, аминокислоты, пептиды, фенолы, полифосфаты, в-ва с более чем двумя донорными группами в молекуле, карбоновые к-ты. Скорость р-ции увеличивается с ростом pH, конц-ии ВКС и общего положительного заряда ВКС. Активность ВКС уменьшается с увеличением числа групп в органич. в-ве, способных образовывать ВКС. Наиболее эффективны бифункциональные ВКС, содержащие две молекулы H_2O, непосредственно связанные с ионом металла. Увеличение стабильности ВКС снижает его активность. ВКС с ZrO^{4+}, UO_2^{6+} и MoO_2^{6+} проявляют высокую каталитич. активность, в то время как ВКС с Fe^{3+}, La^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} и Pb^{2+} практически неактивны. II гидролизуется медленнее, чем I. Наиболее активным катализатором является ВКС тетраметилэтилендиамина с Cu^{2+}. Авторы предполагают, что важной функцией ВКС является поддержание высокой конц-ии и активности металлич. иона в водн. р-ре. А. Ревзин

17089. Количественная обработка результатов для основного катализа галогенирования алифатических кетонов. Часть III. Сравнение йодирования и бромирования. Каллис, Хашми (Quantitative aspects of the basecatalysed halogenation of aliphatic ketones. Part III. Comparison of bromination and iodination. Cullis C. F., Hashmi M. H.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3080—3085 (англ.)

Скорость бромирования ацетона, этилметил-, метил-*изо*-пропил- и *трет*-бутилкетона в присутствии избытка NaOH следует 1-му порядку относительно конц-ии Br_2, пропорциональна конц-ии OH^- и близка к скорости соответствующих р-ций с J_2 (часть II, РЖХим, 1957, 65697). Основная часть Br_2 переходит в органич. форму, главным образом в $CHBr_3$ и CBr_4. Скорость р-ции диэтил-*н*-бутилэтил- и ди-*изо*-пропилкетона с Br_2 несколько больше, чем с J_2, и зависит от конц-ии OH^- сложным образом. Найденные в продуктах р-ции жирные к-ты и бромированные органич. к-ты в основном соответствуют образующимся при р-ции с J_2. В то же время в результате дальнейшего бромирования $CHBr_3$ образуется значительное кол-во CBr_4. По-видимому, бромирующим агентом является HBrO. А. Р.

17090. Кинетика алкоголиза гидроксиметилацетамида и равновесие переноса протона в метаноле, этаноле и изопропаноле. Коскикаллио (Kinetics of the alcoholysis of hydroxymethylacetamide and proton transfer equilibria in methanol, ethanol and *iso* propanol. Koskikallio Jouko), Acta chem. scand., 1957, 11, № 2, 253—260 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1957, 47415) изучена кинетика алкоголиза гидроксиметилацетамида (I) в ROH, где R — CH_3, C_2H_5 и *изо*-C_3H_7, при 0°—40°. Р-ция протекает в 3 стадии: $I + RO^- \rightleftharpoons$ анион I + ROH (1); анион $I + ROH \rightleftharpoons CH_3CONH_2 + ROCH_2O^-$ (2); $ROCH_2O^- + ROH \rightleftharpoons ROCH_2OH + RO^-$ (3). Энергия активации (*ккал/моль*) составляет для прямой р-ции (2) 21,1—23,2; lg *A* (*A*-предэкспонент) 13,5—15,7; для обратной 18,0—19,8 и 11,2—13,2 соответственно. Скорости сольволиза аниона I в R — H, CH_3 и C_2H_5 примерно равны. Сдвиг равновесия р-ции алкоголиза в сторону I увеличивается в ряду R — CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9. Равновесие переноса протона от ROH к атому О в обратной р-ции (1) и к атому N в прямой р-ции (2) сдвинуто больше в сторону ROH в том же ряду R. Энтальпия этих р-ций изменяется от 6,5 до 0 *ккал* и от —3,1 до —4,9 *ккал* соответственно. Автор предполагает, что в начальной стадии р-ции (2) H в ROH связывается водородной связью с N в **I**, а образование двух новых и разрыв двух старых связей происходит в одну стадию путем одновременного сдвига электронных пар, образующих эти четыре связи. А. Ревзин

17091. Автоокисление 1,4-диметилциклогексана. Станнетт, Вудуорд, Месробян (Autoxidation of 1,4-dimethylcyclohexane. Stannett V., Woodward A. E., Mesrobian R. B.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 360—364 (англ.)

Скорость инициированного перекисями автоокисления 1,4-диметилциклогексана (I) при 71° пропорциональна конц-ии перекиси в степени $^1/_2$ в случае перекиси бензоила и в 1-й степени в случае гидроперекиси I. Кинетика расходования O_2 при 95° в отсутствие инициатора совпадает с вычисленной на основе механизма окисления, предложенного ранее (Bolland J. L., Gee G., Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 236, Bolland J. L. Proc. Roy. Soc. (London), 1946, A186, 218), в начале р-ции и отстает от нее на более глубоких стадиях. Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости максим. скорости р-ции, равна 16,8 *ккал/моль*. Термич. распад гидроперекиси I в среде I следует 2-му порядку при 85—106° и конц-иях перекиси 1,09 *M* и 1-му порядку при 106—137° и меньших конц-иях перекиси. Энергия активации в 1-м случае равна 28,6, во 2-м 32,8 *ккал/моль*. З. Майзус

17092. Побочные продукты, образующиеся при жидкофазном окислении *n*-ксилола воздухом, и их влияние на автоокисление. Огата, Итигаки, Ямасита (p-キシレンの液相空氣酸化の副生成物およびその反應に及ぼす影響. 小方和夫, 板垣宏, 山下源太郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1156—1160 (японск.)

Побочными продуктами, образующимися при синтезе *n*-толуиловой к-ты путем окисления *n*-ксилола в присутствии $Co(C_{10}H_7COO)_2$, являются спирты, альдегиды и к-ты жирного ряда, ароматич. спирты и альдегиды, сложный эфир, бензол и др. Некоторые из этих соединений играют роль ингибитора — замедляют р-цию и уменьшают активность катализатора. Ли Мен-юн

17093. Действие ингибиторов на образование перекисных соединений в α-пинене. Новикова Е. Н. (Уплыу інгібітараў на ўтварэнне перакісных злучэнняу у α-пінене. Новікава Е. Н.), Весці АНБССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АНБССР. Сер. физ.-техн. н., 1957, № 1, 47—55 (белорусск.; рез. русск.)

Изучено влияние первичных и вторичных ароматич. аминов, производных нафталина, фенолов и аминофенолов на образование перекисей при окислении α-пинена кислородом воздуха при 110° (конц-ия ингибитора 4 ммоля на 1 *л* α-пинена). Вторичные амины значительно замедляют процесс образования перекисей. Нафтолы более эффективны, чем нафтиламины, что, по мнению автора, связано с большей ролью группы OH, чем группы NH_2 в процессе торможения. Орто- и пара-изомеры фенолов и аминофенолов активнее мета-изомеров. З. Майзус

17094. Стереохимия сверхсопряжения. Стрейтуисер, Джейгоу, Судзуки (The stereochemistry of hyperconjugation. Streitwieser Andrew, Jr, Jagow Robert H., Suzuki Shigeto), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6713 (англ.)

Значения констант скорости ацетолиза ($k \cdot 10^4$ сек.) тозилатов циклопентанола, *транс*-циклопентанола-2-*d*, *цис*-циклопентанола-2-*d* и циклопентанола-2,2,5,5-d_4 (I) при 50° составляют соответственно 4,21; 3,62; 3,47 и 2,05, что отвечает увеличению свободной энергии активации на ~ 115 *кал/моль* на каждый атом *D* в β-положении. Авторы считают, что в переходном состоянии атом C, при котором происходит замещение, β-углеродный атом и связанные с ним оба атома H образуют сопряженную систему, в МО которой в качестве отдельного слагаемого входит орбита, построенная из функций атомов H метильной группы, благодаря чему оба атома H действуют как единое целое, и замена каждого из них влечет за собой одинаковое изменение свободной энергии активации. *Транс*-циклопенталол-2-*d* (II) получали при р-ции окиси циклопентена с $LiAlD_4$, а *цис*-циклопентанол-2-*d* получали при р-ции замещения II с тетраметиламмонийацетатом в ацетоне и последующим гидролизом. Для получения I циклопентанон (III) десятикратно подвергали обмену с избытком слабощел. D_2O и получающееся 2,2,5,5-d_4-производное III восстанавливали $LiAlH_4$ при —80°. И. Моисеев

17095. О кинетике гидролиза некоторых дипептидов. Акабори, Нарита, Токи, Ханафуса (ジペプチドの加水分解速度について. 赤堀四郎, 成田耕造, 土岐克之, 花房秀三郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 8, 782—785 (японск.)

17096. Действие толуидинов и ксилидинов на малоновую кислоту. Кларк (The effect of toluidines and xylidine on malonic acid. Clark Louis Watts), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1009—1010 (англ.)

Изучена кинетика декарбоксилирования малоновой к-ты в ряде ароматич. аминов при разных т-рах. Р-ция следует 1-му порядку. Выход CO_2 в изученных в-вах составлял ≤ 90% от теоретич. Найдены следующие величины энергии активации (*ккал/моль*) и предэкспонента (сек.$^{-1}$): *o*-толуидин 24,65; $5{,}13 \cdot 10^{10}$, *м*-толуидин 29,6; $2{,}98 \cdot 10^{12}$, *n*-толуидин 29,3; $2{,}46 \cdot 10^{14}$, 2,6-диметиланилин 24,3; $3{,}24 \cdot 10^{10}$. Эксперим. данные подтверждают предположение, что малоновая к-та образует с ароматич. аминами неустойчивое промежуточное соединение. См. также РЖХим, 1957, 57084. А. Ревзин

17097. Механизм разложения хлороформа. Танабэ (クロロホルムの分解機作. 田部浩三), 觸媒, Сёкубай, Catalyst, 1957, № 14, 17—46 (японск.; рез. англ.)

Разложение $CHCl_3$ в водн. р-ре и р-ции водородного и хлорного обмена между $CHCl_3$ и водн. р-ром изучены при 100° и pH 0—13. Рассмотрен механизм р-ции,

предполагающий участие в р-ции изомера $CHCl_3$-($HCl{=}CCl_2$) и наличие двух различных стадий, определяющих скорость при малых и больших значениях pH. Из резюме автора

17098. **Метод диффузного пламени натрия для исследования быстрых реакций. II. Реакции фторированных хлористых метилов. Рид, Рабинович** (The sodium diffusion flame method for fast reactions. II. Reactions of fluorinated methyl chlorides. Reed John F., Rabinovitch B. S.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 598—605 (англ.)

Для расчета констант скорости суммарной р-ции методом диффузионных пламен Поляни применен метод, использующий новые граничные условия на краю пламени. Летучие продукты анализировались при помощи масс-спектрометра, Na-соли — полумикрометодом Мора на содержание Cl и масс-спектрометром на F. Первичная р-ция $Na + CF_3Cl \rightarrow NaCl + CF_3$ вторичные р-ции $Na + CF_3 \rightarrow NaF + CF_2$; $Na + CF_2 \rightarrow NaF + CF$; $Na + CF \rightarrow NaF + C$; $2CF_3 \rightarrow C_2F_6$; $2CF_2 \rightarrow C_2F_4$. Из уд. констант скорости первичной р-ции при 586°, принимая стерич. фактор равным 1, вычислены энергии активации (*ккал/моль*) р-ции (1): CH_3Cl 9,8, CFH_2Cl 10,1, CF_2HCl 10,0, CF_3Cl 9,2. На основании этих данных и энергии диссоциации $D(CH_3—Cl) = 81{,}2$ *ккал/моль* вычислены энергии диссоциаций (*ккал/моль*): $D(CF_3 — Cl)$. 80—81, $D(CHF_2 — Cl)$ и $D(CH_2F — Cl)$ 81—82, а также $\Delta H(CF_3) = —119{,}5$ *ккал/моль* и $D(CF_3 — F) = 117{,}5$ $D(CF_3 — CF_3) = 64$ *ккал/моль*. Часть I см. РЖХим, 1956, 9347. В. Маркович

17099. **Распространение пламени в смесях окиси углерода с кислородом. Дав, Госс, Линнетт, Робинзон, Смит, Симпсон** (Flame propagation in carbon monoxideoxygen mixtures. Dove J. E., Goss R., Linnett J. W., Robinson M. A., Smith S., Simpson C. J. S. M.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 570—574. Diskuss., 574 (англ.)

Экспериментальные данные по горению CO рассматриваются с точки зрения соответствия диффузионной теории Танфорда — Пиза и тепловой теории Семенова, Зельдовича, Франк-Каменецкого. Согласно опытам Госса (неопубликованные данные), скорость горения (СГ) в смесях CO-воздух в противоречии с теорией Танфорда — Пиза возрастает от 45 до 85 *см/сек* при увеличении конц-ии H_2O от 0,5 до 10%, несмотря на снижение адиабатич. т-ры горения с 1990 до 1820° К и на снижение максим. равновесной конц-ии атомов H при повышении содержания H_2O выше 4%. Те же опыты дают максимум СГ в согласии с теорией Семенова, Зельдовича, Франк-Каменецкого в воздушных смесях при 45,5% CO (избыток горючего) и в противоречии с ней, в кислородных смесях при 69% CO (стехиометрич. смесь). Смит и Симпсон (неопубликованные данные) наблюдали в сферич. бомбе снижение СГ на 20% при замене H_2O на D_2O. По опытам Дова и Робинзона (неопубликованные данные) в трубе диам. 5 *см* верхний предел воспламенения для сухого CO равен 53%, а с 0,6% H_2O 72%. А. Соколик

17100. **Горение жидкой капли. III. Кондуктивный перенос тепла в конденсированной фазе в процессе горения. Вайс, Эблоу** (Burning of a liquid droplet. III. Conductive heat transfer within the condensed phase during combustion. Wise H., Ablow C. M.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 389—393 (англ.)

Теоретически исследуется нестационарный процесс нагрева капли при горении. Используя дифференциальное ур-ние теплопроводности и закон сгорания в форме $R^2 = \varepsilon t_f [1 — (t/t_f)]$, где R — радиус капли, ε — константа, t_f — полное время сгорания капли, авторы получили решения, численное и аналитические, описывающие относительное распределения т-ры внутри капли в зависимости от r/R и t/t_f при разных значениях величины $b = (\varepsilon/2k)$ 1/2, где K—коэф. теплопроводности. Исходя из того, что т-ра в центре капли за время $1/2t_f$ может достигать 0,9 т-ры поверхности капли (т-ра близкая к т-ре кипения), авторы указывают на возможность жидкофазных р-ций крекинга и образования углерода при горении капель углеводородных топлив в воздухе, когда $b = 0{,}9 — 1{,}2$. При горении аммиака с жидкой азотной кислотой эта величина составляет всего 0,12 т-ры поверхности капли при $b = 2$. Часть II см. РЖХим, 1957, 37207 В. Басевич

17101. **Измерение распределения температуры в горящих жидкостях в капиллярах. Хильденбрандт, Уиттакер** (Measurement of the temperature distribution in burning liquid strands. Hildenbrand D. L., Whittaker A. Greenville), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 212—216 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 53958), измерялся профиль т-ры в пламенах жидких систем 2-нитропропан — HNO_3 и этилнитрат-глицеролтриацетат. Т-ра экспоненциально растет до 100—300° в жидкости на расстоянии 100—300 μ от поверхности (зона предварительного разогрева (ЗПР)). При горении смеси 2-нитропропан-95%-ная HNO_3 ЗПР идут жидкофазные р-ции, сопровождающиеся конвекционным движением жидкости. Т-ра поверхности в этом случае (450° К) не меняется с давлением. Максим. т-ра в жидкой фазе при турбулентном горении этой смеси 513° К, поэтому переход к турбулентному горению не связан с достижением жидкостью крит. т-ры 570° К. Т-ра поверхности при горении смеси метриоль-тринитрата с 18% триацетина (560° К) не меняется с давлением до перехода к турбулентному горению. Конвекционные движения в ЗПР в этой смеси за счет увеличения вязкости меньше, чем в смеси 2-нитропропан HNO_3. Теоретич. модель горения (РЖХим, 1953, 2846) для таких систем несправедлива. А. Борисов

17102. **Исследование процесса детонации промышленных ВВ, их испытание и исследование состава и практического действия. Бертман** (Untersuchungen über den Detonationsvorgang gewerblicher Sprengstoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Prüfung und ihrer Wirkung in der Praxis. Berthmann A.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 614—628. Diskuss., 628 (нем.)

Обзор. Библ. 14 назв. А. Борисов

17103. **Методы и результаты определения давления в детонационной волне мощных ВВ. Шаль** (Methoden und Ergebnisse der Detonationsdruckbestimmung bei festen Sprengstoffen. Schall R.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 629—635. Diskuss., 635 (нем.)

Обзор. Библ. 20 назв. А. Борисов

17104. **Взрывы угольной пыли. Фишер** (Ablauf von Kohlenstaubexplosionen. Fischer Karl), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 685—691. Diskuss., 691—692 (нем.)

Поджигание угольной пыли, смешанной с породой и рассыпанной на дне шахты, производилось взрывом смеси CH_4 с воздухом, заполняющей штрек (объем 40 $м^3$). На основании полученных записей давления во времени на различных расстояниях от места поджигания смеси и из наблюдений за распространением фронта пламени, автор дает подробную картину подъема пыли со дна штрека и развития взрыва. А. Борисов

17105. **Применение радиоактивных изотопов для изучения химических реакций, в особенности реакций между твердыми веществами и на их поверхности. Бузер** (Anwendung radioaktiver Isotopen zum Studium chemischer Reaktionen, insbesondere an und

zwischen festen Stoffen. Buser W.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 6, 194—201 (нем.)

Обзор. Библ. 52 назв. М. Сахаров

17106. Термическое разложение формиатов меди и цинка. Корниенко В. П., Селихова М. Н., Красноперова Ю. С., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 82. Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии, 16, 59—68

Исследовано термич. разложение $Cu(HCOO)_2$ (I) при 160—221° и $Zn(HCOO)_2$ (II) при 268—293°. По ур-нию Ерофеева из данных о времени разложения формиатов вычислены $E_I/n = 29,5$ и $E_{II}/n = 26,6$ *ккал/моль* (где E_I, E_{II} — энергии активации разложения I и II, n — постоянная в ур-нии Ерофеева). На основании близости найденных значений E_I/n и E_{II}/n сделан вывод об однотипности первичного акта при распаде I и II. Отмечено, что катион в решетке термически неустойчивых солей I и II, который можно рассматривать как элементарный катализатор, не снижает E, но влияет на величину предэкспоненциального множителя в ур-нии Аррениуса. Показано, что ур-ние Ерофеева не описывает кинетику распада II в интервале т-р 268—293°. Л. Березкина

17107. К вопросу о механизме окисления магнетита. Архаров В. И., Борисов Б. С., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 293—296

Для выяснения кристаллохим. механизма окисления магнетита (I) до гематита (II) рентгенографич. и электронографич. методами изучено окисление монокристаллов природного I воздухом при 600—1100°. В начальной стадии окисления на грани октаэдра I образуется псевдомономолекулярный слой II α'''-разновидности, имеющий очень совершенную ориентацию типа (111) II параллельна (111) I. При дальнейшем окислении изменяется строение поверхностного слоя II. При т-рах $\geqslant$ 800° снижается степень совершенства указанной ориентации, причем при 800° степень совершенства текстуры сохраняется значительно дольше, чем при более высоких т-рах. При 600° образуется α'''-II с радиальной текстурой (110) параллельна наружной поверхности). Указанные различия в степени нарушения ориентационного соответствия при окислении в зависимости от т-ры объясняются авторами разными коэф. расширения I и II. Л. Березкина

17108. Образование эпитаксических слоев окислов с интерференционными цветами на α-уране в результате атмосферного и анодного окислений. Робийар, Локомб (Formation de couches épitaxiques d'oxyde à teintes d'interférence sur l'uranium α par oxydation atmosphérique et oxydation anodique. Robillard A., Lacombe P.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 10, 798—802. Discuss., 802 (франц.)

Описаны условия приготовления поверхности металлич. U и последующего образования на нем эпитаксич. слоев окислов путем электролиза или контакта с воздухом или O_2 при повышенной т-ре. Г. Гольдер

17109. Влияние растворенного кислорода на величину зерна отожженной чистой меди и Cu-Al-сплавов. Вуд (Effect of dissolved oxygen on the grain size of annealed pure copper and Cu-Al alloys. Wood D. L.), J. Metals, 1957, 9, № 4, Sec. 2, 406—408 (англ.)

Изучен механизм внутреннего окисления предварительно прокатанных образцов чистой Cu и сплава Cu с 0,84% Al. Опыты показали, что задержка роста зерна, наблюдающаяся как в чистой Cu, так и в сплаве Cu-Al в процессе внутреннего окисления, обусловлена наличием в твердом р-ре растворенного О. Э. К.

17110. Реакции окисления некоторых сульфидных минералов. Лефевр, Леммерлинг, Ван Тиггелен (Réactions d'oxydation de quelques minerais sulfurés. Lefèvre M., m-lle, Lemmerling J., Van Tiggelen A.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 2, 107—114 (франц.; рез. англ., исп.)

Кинетика окисления минералов цинковой обманки (I) борнита (II) и халькопирита (III) изучена манометрически при давл. 0—300 *мм* рт. ст. и 200—350°, а также термогравиметрич. путем при 100—900°. При низких т-рах происходит непосредственное образование сульфата, и контролирующим скорость этапом является активированная адсорбция кислорода. При более высоких т-рах (> 650° для II и III) происходит разложение сульфатов и образование окислов. FeS_2 при 500—600° превращается в Fe_2O_3. Для I наблюдалось первоначально образование ZnO с дальнейшим поглощением SO_2 и образованием $ZnSO_4$ (до 20% при 700°). Авторы объясняют образование ZnO совокупностью р-ций $ZnS + 2O_2 \rightarrow ZnSO_4$; $ZnS + 3ZnSO_4 \rightarrow 4ZnO + 4SO_2$ См. также РЖХим, 1956, 22016; 1957, 18873. В. Вассерберг

17111. Об образовании окислов благородных металлов при катодном распылении. Судзуки (Über die Oxydbildung von Edelmetallen bei Kathodenzerstäubung. Suzuki Tadasu), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 6, 497—499 (нем.)

На основании результатов электронографич. анализа Ag, Au и Pt после катодного распыления в воздухе при давлении (p) $\leqslant 5$ *мм* рт. ст., установлено, что в указанных условиях образуются Ag_2O и, по-видимому, PtO. Окисление Ag наступает при $p > 0,1$ *мм* рт. ст., Pt окисляется при $p > 4$ *мм* рт. ст. Au в изученных условиях не окисляется. Ag_2O начинает разлагаться при 80° и полностью разлагается при 250°. М. Сахаров

17112. Кинетика и механизм образования анодных пленок на монокристалле InSb. Деуолд (The kinetics and mechanism of formation of anode films on singlecrystal InSb. Dewald J. F.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 4, 244—251 (англ.)

Изучена кинетика образования и состав анодных пленок (200—1000А) на различных гранях монокристалла InSb. При слабых полях скорость окисления сильно зависит от ориентации кристалла, причем в одинаковых условиях плоскости (111) и (332) окисляются со скоростью в 10 раз большей, чем плоскости (110), $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ и $(\bar{3}\bar{3}\bar{2})$. В сильных полях автор этих различий не обнаружил. Полученные данные рассматриваются в связи со структурой InSb и интерпретируются с точки зрения теории Кабрера и Мота (Cabrera N., Mott N. F., Repts. Progr. in Phys., 1948—49, 12, 163). Л. Березкина

17113. О кинетике восстановления окиси свинца окисью углерода. Цветков Ю. В., Чижиков Д. М., Тр. Ин-та металлургии. АН СССР, 1957, вып. 2, 65—77

В циркуляционной установке изучена кинетика восстановления высокодисперсных порошков ромбич. модификации PbO (I) окисью углерода при 400—800° и давл. CO (p) 25—300 *мм* рт. ст. За ходом восстановления следили по изменению веса I методом непрерывного взвешивания на вакуумных электромагнитных весах с автоматич. регистрацией показаний. Процесс восстановления начинается с максим. скоростью и протекает в кинетич. области, подчиняясь ур-нию 1-го порядка. Явления автокатализа не обнаружено. Энергия активации равна 26 740 *кал/моль*. Зависимость константы скорости от давления CO выражается ур-нием $K = k \cdot p^n$, где $n = 0,75$—$0,84$, k — постоянная. Показано, что тетрагон. модификация I восстанавливается быстрее, чем ромбич., и при более низкой т-ре. Л. Березкина

17114. Влияние температуры на кинетику восстановления окиси меди окисью углерода. Гвелесиани Г. Г., Чижиков Д. М., Конышкова Т. Е., Тр. Ин-та металлургии. АН СССР, 1957, вып. 2, 47—53

Циркуляционным методом при фиксированных давлениях CO (50—450 *мм* рт. ст.) при 150—800° изучена кинетика восстановления CuO (I). За ходом восстановления следили по изменению веса I методом непрерывного взвешивания на вакуумных электромагнитных весах с автоматич. регистрацией показаний. При 150—200° кинетич. кривые имеют автокаталитич. характер, энергия активации равна 8550 *кал/моль*. При т-рах $\geqslant 300°$ восстановление начинается с максим. скоростью, и скорость восстановления практически не зависит от т-ры. Это, по мнению авторов, объясняется диффузионным торможением, обусловленным спеканием твердого продукта р-ции (Cu), и снижением активности потенциальных центров р-ции. Рентгеновское исследование показывает, что восстановление I протекает ступенчато через образование закисной фазы. Л. Березкина

17115. Восстановление окисных пленок атомарным водородом. Пиггот т (The reduction of oxide films by atomic hydrogen. Piggott M. R.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 5, 364—368 (англ.)

Электронографическим методом исследовано влияние восстановления тонких окисных пленок на Cu, Fe, Pb и Ni атомарным H. Восстановление Cu_2O и PbO протекает полностью. Найдено, что кристаллич. состояние продуктов р-ции зависит от скорости восстановления. При больших конц-иях H получаются маленькие неориентированные кристаллы Cu, при небольших конц-иях ориентация кристаллов Cu аналогична ориентации кристаллов исходной Cu_2O. Fe_2O_3 и NiO в условиях опыта не восстанавливаются. Это объясняется, по мнению автора, катализирующим воздействием Fe и Ni и их окислов на рекомбинацию атомов H. Л. Березкина

17116. Образование сульфидов при взаимодействии сернистого железа с окислами металлов. IV. Взаимодействие FeS с MgO в присутствии углерода. Верт Ж. Л., Каменцев М. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1701—1704

При 1000—1900° исследовано образование MgS (I) в смесях MgO-FeS-C. Р-ция проводилась в угольных тиглях при выдержке 1 час. Образование I начинается при 1200—1300° и достигает максим. значения (90%) при 1750°. Введение Al_2O_3 в шихту тормозит р-цию при пониженных т-рах, но способствует увеличению выхода I при т-рах $> 1450°$. Пониженное содержание I по сравнению с прореагировавшей MgO указывает на образование побочных продуктов, выход которых достигает максим. значения (60%) при 1450°. Введение Al_2O_3 сокращает область существования побочных соединений и понижает их выход до 40%. Часть III см. РЖХим, 1957, 3836. Л. Березкина

17117. Скорость реакций металлоидов с металлами в условиях, когда реакции на поверхностях раздела включают диффузию. Применение к реакции сульфирования серебра. Билли, Валанси (Vitesse de réactions des métalloïdes sur les métaux quand les réactions interfaciales se composent avec la diffusion. Application à la sulfuration de l'argent. Billy M., Valensi G.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 10, 832—842. Discuss., 842—844 (франц.)

Теоретически рассматриваются вопросы кинетики роста поверхностных пленок на металлах в условиях, когда пленки уже имеют достаточную толщину, т. е. образование зародышей уже закончено, кристаллы ориентированы беспорядочно и достигнуто равновесие между скоростью растворения металлоида на наружной поверхности пленки, скоростью его диффузии к внутренней поверхности и скоростью растворения металла на внутренней поверхности пленки. Изучена кинетика образования β-Ag_2S путем взаимодействия между Ag и жидкой или парообразной S при 130—175°. При р-ции с жидкой S контролирующей стадией является диффузия; при р-ции с парами S взаимодействие протекает значительно медленнее и лимитируется как диффузией, так и самой хим. р-цией на наружной поверхности раздела. Авторы приходят к выводу, что в процессах диффузии при образовании β-Ag_2S принимают участие практически только катионы в соответствии со схемой Вагнера (РЖХим, 1955, 3383). Предложенный авторами метод расчета позволяет, по их мнению, устанавливать различие между р-циями на внутренних и внешних поверхностях раздела между кристаллитами. В. Вассерберг

17118. Реакция образования и кинетика гидролиза фосфида алюминия. Левина М. Е., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 1, 245—253

Показано, что фосфид Al образуется из металлич. Al и красного фосфора при 470—517°. Динамич. методом изучена кинетика гидролиза AlP парами H_2O и показано, что эта р-ция является топохим. процессом, замедляющимся при увеличении времени стабилизации AlP и повышении т-ры стабилизации до 1000°. В. Пикаева

17119. Графические статистические методы изучения каталитических процессов и охарактеризовывания катализаторов с помощью определенных параметров. Ватерман (Graphical statistical methods for studying catalytic processes and characterization of the catalysts by parameters. Waterman H. I.), Ingenieur (Nederl.), 1957, 69, № 24, 87—91, 91—92 (англ.)

Изложение лекции автора, прочитанной 14 марта 1957 г. на заседании Голландского королевского хим. общества в Гааге. Развивается недавно предложенный метод характеристики активности и селективности катализатора (К) при помощи ограниченного числа определенных параметров, напр. общего кол-ва превращенного в-ва и кол-в целевого и побочных продуктов. Автор указывает, что многие каталитич. р-ции могут быть представлены как некие «псевдотрехкомпонентные системы», где «компонентами» являются названные параметры, причем изменение последних в зависимости от какой-либо переменной, напр. от времени, можно изобразить на треугольной диаграмме гиперболой, ур-ние которой имеет вид $y = x(1 - x)/(a - bx)$, где x и y — соответствующие координаты, a и b — константы. На примере каталитич. гидрогенизации эфиров линоленовой к-ты на различных К и гидроизомеризации парафинов показано, что опытные точки хорошо ложатся на линию гиперболы. Это дает автору основание надеяться, что для определения селективности К потребуется постановка лишь одного-двух опытов, а для характеристики К в целом — нахождение констант a и b. Г. Леви

17120. Исследование промоторов контактных катализаторов. Ямагути, Такэути (Observation of promotors found in contact catalysts. Yamaguchi S., Takeuchi T.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 3, 263—266 (англ.)

Электронномикроскопически и методом дифракции электронов различной длины волны (~0,02 и 0,05 Å) установлено, что в промотированном восстановленном Cu-катализаторе, полученном прокаливанием высушенного осадка р-ра смеси нитратов Cu и Mg (или Ni) с последующим восстановлением в H_2 при 400° и содержащем ~1 ат.% NiO или MgO, частицы промотирующих окислов располагаются на поверхности более крупных частиц Cu. См. также РЖХим, 1957, 73979. Г. Леви

17121. Электронографическое исследование никель-медного катализатора. Ямагути, Такэути (An electron diffraction study of nickel-copper catalyst. Yamaguchi Shigeto, Takeuchi T.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1023 (англ.)

Состояние поверхности и внутренняя структура Ni-Cu-катализатора (К) изучены электронографич. методом с использованием пучка электронов с длиной волны, изменяющейся от 0,02 до 0,05 Å. Установлено, что К, приготовленный прокаливанием смеси нитратов Ni и Cu (Ni : Cu = 60 : 40 ат.%) с последующим восстановлением водородом, содержит наряду с чистыми Ni и Cu их твердый р-р, богатый никелем, с градиентом конц-ий на поверхности К, таким же как и внутри его зерен. М. Сахаров

17122. Метод приготовления высокоактивного никелевого катализатора Ренея. Нисимура, Урусибара (A method for the preparation of the raney nickel catalyst with a greater activity. Nishimura Shigeo, Urushibara Yoshiyuki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 2, 199 (англ.)

Авторы указывают, что более активные скелетные Ni-катализаторы получаются при выщелачивании сплава 40% Ni + 60% Al, если понемногу прибавлять щелочь к сплаву, а не наоборот. Полученный таким методом катализатор значительно активнее катализатора типа W7 по Адкинсу (Adkins H., Billica H. R., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 695). Г. Леви

17123. Предварительно формованные катализаторы и техника таблетирования. Стиллуэлл (Preformed catalysts and techniques of tableting. Stillwell Wm. D.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 2, 245—249 (англ.)

Описаны приемы таблетирования катализаторов в лабор. условиях, а также методы пропитки и прокаливания таблеток, применяемые для приготовления катализаторов. Особое внимание уделено вопросам равномерности пропитки, влияния на нее конц-ии р-ров, пористости носителя, времени; указаны условия прокаливания изготовленных таблеток и необходимые предосторожности. Библ. 23 назв. С. Киперман

17124. Каталитическое активирование молекулярного водорода с помощью хлористого алюминия. Райт, Уэллер, Милс (Catalytic activation of molecular hydrogen by aluminum chloride. Wright L. W., Weller S. W., Mills G. A.), Industr. and Engng Chem., 1957, 48, № 6, 1054—1055 (англ.)

При нагревании смеси $H_2 + D_2$ (1 : 1 мол.) в присутствии 1 *г* промышленного образца безводн. $AlCl_3$ (99%) в течение 20 час. при 20° и 10 *ат* в автоклаве из нержавеющей стали со вставной стеклянной гильзой установлено протекание изотопного обмена (ИО). Газообразные продукты р-ции содержат 25—35% HD. В автоклаве без стеклянной гильзы кол-во HD в продуктах р-ции ~45%, а в отсутствие $AlCl_3$ с гильзой ~13%, а без гильзы ~5%. При проведении опыта в тех же условиях с исходной смесью D_2 + *изо*-C_4H_{10} (73 : 27 мол.) кол-во D_2 падает после р-ции на ~8%, а в продуктах р-ции ~15% бутановой фракции содержат D_2. Предложен механизм ИО, включающий гетеролитич. расщепление H_2. Г. Леви

17125. Обмен и изомеризация *транс*-этилена-D_2 на никеле в присутствии дейтерия. Фланаган, Рабинович (Exchange and isomerization of trans-ethylene-d_2 on nickel in the presence of deuterium. Flanagan Ted B., Rabinovitch B. S.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 664—667 (англ.)

Изучены р-ции обмена между молекулами *транс*-этилена-D_2 (продукты: этилен-D_1 и этилен-D_3) и изомеризации *транс*-этилена-D_2 в *цис*-этилен-D_2 в присутствии D_2 на Ni-проволоке. Обнаружено, что в присутствии D_2 обмен и изомеризация протекают в 100—1000 раз быстрее, чем в отсутствие D_2 (РЖХим, 1957, 18619, 18620). Энергия активации обмена и изомеризации в интервале 0°—56°, в котором можно пренебречь обменом между *транс*-этиленом-D_2 и D_2, а также р-цией гидрирования, равны соответственно 7,3 и 6,9 *ккал/моль*. Авторы приходят к выводу, что оба изученных процесса протекают через образование на поверхности катализатора промежуточного наполовину гидрированного соединения. В. Фролов

17126. Обменная реакция, катализируемая платиной, между циклогексеном и водой, меченной тритием и дейтерием. Томсон, Уолтон (The platinum-catalyzud exchange reaction between cyclohexene and tritiated and deuterated water. Thomson S. J., Walton A.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 6, 821—831 (англ.)

Изучен изотопный обмен между циклогексеном (I) и H_2O, меченной тритием (T), в уксуснокислой среде в присутствии катализатора — Pt-черни при 130°. После обмена распределение T в I (в условных единицах) было следующим: в α-положении 1,48; в β-положении 0,54; у двойной связи 0,66. По мнению авторов, тот факт, что в α-положении T оказалось в ~2 раза больше, чем у двойной связи, говорит в пользу «ассоциативного» механизма обмена, первой стадией которого является хемосорбция I на Pt с разрывом двойной связи. В ходе обмена по «ассоциативному» механизму возможно перемещение двойной связи. Для выяснения этого обстоятельства опыты по обмену проведены с I, содержащим C^{14} у двойной связи. Найдено, что в α-положении и у двойной связи T появляется в результате обмена по «ассоциативному» механизму, причем в α-положении T появляется за счет перемещения двойной связи. Наличие T в β-положении связано, по мнению автора, с «диссоциативным» механизмом, первой стадией которого является адсорбция без разрыва двойной связи. Для определения величины изотопного эффекта проведены опыты по обмену I с D_2O, содержащей HTO. В. Фролов

17127. Зависимость количества адсорбированного на никель-скелетном и платиновом катализаторах водорода от среды. Сокольский Д. В., Джардамалиева К. К., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 4, 860—862

Изучено гидрирование малеиновокислого натрия (I) и *о*-нитрофенола (II) на предварительно насыщенных водородом скелетном Ni-катализаторе в 0,01—15,0 н. водн. р-рах NaOH и на Pt-катализаторе (приготовленном в виде окиси платины) в р-рах NaOH и H_2SO_4 при 20—60°. Через определенные промежутки времени определяли кол-во извлеченного из катализатора H_2 и потенциал катализатора относительно обратимого H-электрода. Найдено, что Ni I извлекает не весь сорбированный H_2, кол-во извлеченного H_2 увеличивается с ростом т-ры и уменьшается с ростом конц-ии NaOH. Для II на Ni найдено, что кол-во извлеченного H_2 при 60° увеличивается от 127 *мл/г* в 0,01 н. р-ре NaOH до 160 *мл/г* в 10,0 н. р-ре. Чем выше конц-ия щелочи, тем меньше падение потенциала катализатора. На Pt кол-во извлеченного II водорода равно 8—10 *мл/г* и почти не зависит от конц-ии щелочи и к-ты. В. Вассерберг

17128. К вопросу о кинетическом уравнении гетерогенно-каталитической реакции конверсии окиси углерода с водяным паром. Попов Б. И. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1033—1041 (рез. англ.)

Методом капилляров (РЖХим, 1956, 18822) установлено, что конверсия CO на железоокисных катализаторах (К) при радиусе (*R*) гранул К ⩽ 3 *мм* при 300—400° протекает без диффузионного торможения и удовлетворительно описывается ур-нием мономолекулярной обратимой р-ции, имеющей 1-й порядок по CO

и нулевой по H_2O. При т-рах $> 400°$ скорость р-ции на К с $R > 1$ *мм* зависит от скорости подвода реагентов к поверхности К и имеет 1-й порядок по CO и порядок $\sim 0{,}5$ по H_2O. Предложенные ранее рядом исследователей кинетич. ур-ния процесса, не учитывающие диффузионного торможения, не удовлетворяют опытным данным автора. М. Сахаров

17129. **О каталитическом действии пористых контактов на примере окисления *о*-ксилола воздухом.** **Лейбниц, Кённекке, Кнопель** (Über die katalytische Wirksamkeit poröser Kontakte am Beispiel der Luftoxydation von *o*-Xylol. Leibnitz E., Könnecke H.-G., Knopel H.), J. prakt. Chem., 1957, 4, № 5-6, 298—305 (нем.)

В струевой установке изучено окисление *о*-ксилола во фталевую к-ту в газовой фазе на пористых окисно-ванадиевых катализаторах со средним радиусом пор (r) 20—40 μ, содержащих 8—12% V_2O_5 и промотированных 0,2% Ag. В качестве носителя использована прокаленная кремневая к-та. Самый высокий выход фталевой к-ты получен на образце, содержащем 12% V_2O_5 и имеющем r 40 μ. Для каждого образца катализатора общий % прореагировавшего *о*-ксилола прямо пропорционален т-ре окисления и содержанию O_2 в газовой фазе и обратно пропорционален объемной скорости. При оптимальных условиях (550° и семикратный против теоретического избыток O_2) получен выход фталевой к-ты 80%. В. Фролов

17130. **К исследованию механизма синтеза метилхлорсиланов.** **Трамбуз** (Contribution à l'étude du mécanisme de la synthèse des méthychlorosilianes. Trambouze P.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1756—1765 (франц.)

Исследуя р-цию $Si + CH_3Cl \rightarrow (CH_3)_nSiCl_{4-n}$, автор в согласии с более ранними результатами (РЖХим, 1956, 28550), показывает, что хорошим катализатором для образования метилхлорсиланов является интерметаллич. фаза η′ сплава Si-Cu. В присутствии дисперсного Cu-порошка, кроме метилхлорсиланов, образуются и хлорсиланы. Первым этапом р-ции автор считает адсорбцию CH_3Cl на катализаторе с дальнейшим разложением на H_2, C и HCl. Определены характерные линии на рентгенограммах и найдены условия образования η′-фазы: нагревание смеси Si с тонкоизмельченной CuO или с Cu, полученной восстановлением гидроалюмината при 700°, в течение 4 час. в атмосфере H_2 при 1000°. Из гидроалюмината Cu получаются более активные контакты, чем из CuO. Автор считает, что каталитич. действие катализатора в изученной р-ции обусловлено повышением энтропии активации, поскольку энергия активации повышается от 3 до 10 *ккал/моль*. Полученные результаты автор объясняет с точки зрения электронной теории катализа. В. В.

17131. **Крекинг нефтяных газов с помощью сферических алюмосиликатных катализаторов.** **Джонсон, Кригер, Эриксон** (Gas oil cracking by silica-alumina bead catalysts. Johnson Marvin F. L., Kreger William E., Erickson Henry), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 2, 283—287 (англ.)

Активность технич. алюмосиликатных катализаторов крекинга нефтяных газов при 482°, а также селективность их (относительное кол-во образовавшегося бензина) увеличиваются при уменьшении средних размеров сферич. зерен катализаторов от 0,44 до 0,057 *см* и не изменяются при дальнейшем измельчении до 0,011 *см*. При увеличении общего объема пор образцов от 0,490 до 0,860 *см³/г* активность и селективность несколько возрастают. Указанные изменения эффективности катализаторов авторы приписывают частичному влиянию диффузионных факторов. Величины эффективных коэф. диффузии, вычисленные из сравнения скоростей р-ции при разных измельчениях катализаторов, как отмечают авторы, в большинстве случаев находятся в согласии с величинами коэф. кнудсеновской диффузии, рассчитанными из данных о пористой структуре катализаторов. С. Киперман

17132 К. **Кинетика газовых реакций. Введение в кинетику гомогенных газовых реакций.** **Тротман-Диккенсон** (Gas kinetics: an introduction to the kinetics of homogeneous gas reactions. Trotman-Dickenson Aubrey Fiennes. London, Butterworths Scient. Publ., 1955, x, 322 pp., ill., 40 sh.) (англ.)

17133 Д. **Химическое исследование явлений автоокисления в эмульсии.** **Лабаррер** (Contribution à l'étude chimique des phénomènes d'autoxydation en emulsion. Labarrère Jean. Thèse, ingr-doct., Fac. sci. Univ. Paris, 1956, 236 p., ill.) (франц.)

17134 Д. **Изучение взаимодействия в твердых фазах между двуокисью кремния и окислами и карбонатами кальция, стронция и бария.** **Глушкова В. Б.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии силикатов АН СССР, Л., 1957

17135 Д. **Кинетика дегидрогенизации спиртов и влияние на нее природы металла-катализатора.** **Тетени П.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

17136 Д. **Исследование кинетики процессов окисления вольфрама и молибдена.** **Арсламбеков В. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1957

См. также раздел: *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Реакционная способность и строение 16752, 16753, 17756, 17758, 17760, 17782. Кинетика и механизмы р-ций 16763, 16974, 17175—17178, 17765, 17766, 17768—17771, 17773, 17775, 17776, 17778—17780, 17782, 17784—17790, 17796. Гетерогенный органич. катализ 17779, 17820, 17825, 17914. Произ-во и св-ва катализаторов 19268—19270, 19343, 20242. Каталитич. процессы 19333, 19336—19342. Прибор для измерений изотопного обмена 17700. Адсорбция 17242

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

17137. **Первичный процесс в фотохимическом распаде молекул типа AH_n.** **Хигути** (Primary process in photochemical decomposition of AH_n-type molecules. Higuchi Jiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 4, 382—391 (англ.)

На основании корреляционных диаграмм Уолша рассмотрены процессы диссоциации, образующие первую стадию фотораспада $AH_n + h\nu \rightarrow AH^*_n \rightarrow AH_{n-1} + H$ (1), где A — атомы N, C или O, а $n = 2, 3, 4$. Для CH_4 (и ему подобных молекул) в процессе (1) происходят следующие изменения MO: ${}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}T_2 \rightarrow {}^1A_1 \rightarrow {}^2A_1 + {}^2S$, где A, T и S обозначают симметрию MO молекулы в основном и возбужденном состоянии, переходного комплекса и конечного радикала и атома H. Для фотораспада $AH_3{}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1 \rightarrow {}^3A' \rightarrow {}^2B_1 + {}^2S$, для $AH_2: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}B_1 \rightarrow {}^1A'' \rightarrow {}^2\Pi + {}^2S$. Отмечается, что схемы основанные на одноконфигурационном приближении, полезны для схематич. представления р-ций. Е. Никитин

17138. **Сенсибилизированная фотоионизация.** **Танака, Стиси** (Sensitized photoionization. Tanaka Ikuzo, Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 821—831 (англ.)

Смеси $Kr + NO$, $Kr + (CH_3)_2CO$, $Xe + C_6H_5OCH_3$,

Ar + NO облучались светом разрядной лампы, наполненной соответственно Kr, Xe или Ar. Измерялся ток ионов, образовавшихся в этих смесях. При постоянном давлении исследуемого в-ва ионный ток i зависит от давления p инертного газа по ур-нию $i = a + b[1 - \exp(-cp)]$, где a, b, c,— постоянные. Сечение тушения возбужденных атомов Kr^* молекулами NO меньше, чем молекулами $(CH_3)_2CO$. Сечение ионизации молекул NO равно $13{,}1 \cdot 10^{-18}$ *см*^{2}. Эффективность тушения атомов Kr^* добавками непоглощающих газов спадает в ряду: H_2, D_2, He. В. Скурат

17139. **Фотолиз кетена при низком давлении.** **Портер** (The photolysis of ketene at low pressure. Porter Gerald B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 827—828 (англ.)

При фотолизе кетена (I) под действием УФ-света λ 3650 A образуются CO и C_2H_4. Кажущийся квантовый выход CO при конц-иях I $< 5 \cdot 10^{-5}$ *M* сохраняется постоянным. Энергия активации квантового выхода 3 *ккал/моль*. При наименьших исследованных конц-иях I выход C_2H_4 убывает, вероятно, вследствие образования продукта, отличного от C_2H_4, при взаимодействии радикалов CH_2 на стенке. Рассмотрены элементарные р-ции, возможные при фотолизе. И. Верещинский

17140. **Фотолиз кетена при 3650 A в присутствии кислорода.** **Портер** (The photolysis of ketene at 3650 A. in the presence of oxygen. Porter Gerald B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1878—1880 (англ.)

По ранее описанной методике (РЖХим, 1955, 48536; 1957, 30074) исследован фотолиз паров кетена (I) в присутствии O_2 при действии УФ-излучения λ 3650 A. При комнатной т-ре квантовый выход образования CO равен квантовому выходу поглощения O_2. Эти квантовые выходы достигают максимума (0,04) при конц-ии O_2 $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*. Малые величины квантовых выходов показывают, что O_2 дезактивируют возбужденные молекулы I. Прямая р-ция O_2 с возбужденными молекулами I приводит к образованию CO и CO_2, а также очень малых кол-в C_2H_4. При 160° происходит фотоокисление I по цепному механизму, зависящее от интенсивности падающего УФ-излучения. И. Верещинский

17141. **Фотохимическое разложение циклогексанона, циклопентанона, циклобутанона.** **Блейсет, Миллер** (The photochemical decomposition of cyclohexanone, cyclopentanone and cyclobutanone. Blacet F. E., Miller Arnold), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 16, 4327—4329 (англ.)

Изучен состав продуктов фотохим. разложения циклогексанона (I), циклопентанона (II) и циклобутанона (III) при длинах волн 2537, 2654 и 3130 A и 100—300°. При 3130 A квантовый выход Ф увеличивается при повышении т-ры. Во всех случаях основным продуктом является CO (Ф = 0,2—0,9). Кроме того, образуются при облучении (в скобках указаны Ф): I циклопентан (0,06—0,31) и пентен-1 (0,12—0,59); II C_2H_4 (0,15—0,34) и циклобутан (0,17—0,27); III C_2H_4 (0,5) и циклопропан (0,15). Во всех случаях, особенно II и III, образуются продукты полимеризации (Ф $\leqslant$ 0,4). Первичным актом является образование бирадикалов $—CH_2(CH_2)_nCH_2CO—$ или $—CH_2CH_2CO(CH_2)_{n-1}CH_2—$ (n = 2,3,4), которые могут распадаться с отщеплением CO или C_2H_4 и CO. Д. Кнорре

17142. **Реакционные цепи при фотохимическом превращении оксалилхлорида и фосгена в присутствии углеводородов.** **Рунге** (Die Reaktionsketten bei dem photochemischen Umsatz von Oxalylchlorid und von Phosgen mit Kohlenwasserstoffen. Runge F.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 956—958 (нем.)

Освещение УФ-светом смеси 1 *M* оксалилхлорида $(ClCO)_2$ и 10 *M* циклогексана RH приводит к образованию хлорида циклогексилкарбоновой к-ты, RCOCl. Наибольший выход достигается при пропускании через жидкость тока Cl_2 и освещении нефильтрованным УФ-светом. При освещении смеси $COCl_2$ и RH преимущественно происходит хлорирование RH. Атом Cl, возникающий при фотолизе $(ClCO)_2$ или Cl_2, инициирует цепную р-цию $Cl + RH \rightarrow R + HCl$; $R + (ClCO)_2 \rightarrow RCOCOCl + Cl$. В смесях с фосгеном возникающие углеводородные радикалы скорее реагируют с Cl_2, чем с $COCl_2$, а р-ция $R + COCl \rightarrow RCOCl$ является побочной. И. Верещинский

17143. **Кинетика исчезновения дигалоидных ионов, полученных при искровом фотолизе водных растворов щелочных галоидов.** **Гроссуэйнер, Матсон** (The kinetics of the dihalide ions from the flash photolysis of aqueous alkali halide solutions. Grossweiner L. I., Matheson M. S.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 8, 1089—1095 (англ.)

Р-ры KJ, KBr и KCl в отсутствие воздуха подвергались импульсному фотолизу (Xe-лампа). Предполагается, что в качестве нестабильного промежуточного в-ва образуются дигалоидные ионы с характерными максимумами поглощения при 370*мμ* (J_2^-), 350*мμ*(Br_2^-) и 340*мμ* (Cl_2^-). При облучении (λ353 *мμ*) р-ра KJ_3 получены такие же результаты, что и при облучении KJ. Отсутствие других полос поглощения, кроме J_2^-. при облучении р-ра смеси J^- и Br^- указывает на бо́льшую стабильность J_2^- по сравнению с JBr^-. Спектрофотометрически (404,7*мμ*) изучена кинетика исчезновения J_2^- при облучении р-ров KJ(pH 1,4—6,0). Скорость р-ции следует 2-му порядку, не зависит от pH и уменьшается с ростом конц-ии J^-. Кинетич. данные согласуются с механизмом р-ции: $J + J^- \rightleftarrows J_2^-$ (1); $2J \rightarrow J_2$ (2); $J + J_2^- \rightarrow J_3^-$; $2J_2^- \rightarrow J_3^- + J^-$ (3). Константа равновесия $K_1 \geqslant 1{,}2 \cdot 10^4$, $k_2 \approx 10^{10}$ *л/моль сек*, $k_3 = 7{,}7 \cdot 10^9$ *л/моль сек*. Предполагается, что в р-ции (3) происходит образование промежуточного комплекса J_4^{2-}. А. Ревзин

17144. **Фотовосстановление иона четырехвалентного церия в сернокислых растворах. Влияние иона одновалентного таллия.** **Сворский** (Photoreduction of ceric ion in sulfuric acid solutions. Effect of thallous ion. Sworski Thomas J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3655—3657 (англ.)

Путем спектрофотометрич. определений конц-ии Ce^{4+} по ходу р-ции изучено восстановление ионов Ce^{4+} ионами Tl^+ под действием УФ-радиации в 0,4 *M* р-ре H_2SO_4. Начальный квантовый выход (Ф) образования Ce^{3+} не зависит от конц-ии Ce^{4+} в интервале $2{,}4 \cdot 10^{-4}$—$1{,}9 \cdot 10^{-3}$, что указывает на практически полную абсорбцию света этими р-рами. В отсутствие добавок ионов Ce^{3+} в начале р-ции, Ф не зависит также и от конц-ии Tl^+ ($2 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*), в то время как в присутствии Ce^{3+} 1/Ф линейно зависит от $[Ce^{3+}]/[Tl^+]$. Предполагается, что действие УФ-радиации на системы $Ce^{4+} + H_2O$ заключается в инициировании радикалов OH, которые затем могут вступать в следующие р-ции: $Ce^{3+} + OH \rightarrow Ce^{4+} + OH^-$ (1) и $Tl^+ + OH \rightarrow Tl^{2+} + OH^-$ (2), причем $k_2/k_1 = 42$, что хорошо согласуется с величиной 38, вычисленной из данных по радиолизу тех же р-ров γ-излучением Co^{60} (РЖХим, 1957, 37236). Образующийся при р-ции (2) промежуточный ион Tl^{2+} окисляется до Tl^{3+} ионом Ce^{4+}, восстанавливающимся при этом до Ce^{3+}. Г. Королев

17145. **О фотохимическом превращении аскорбиновой кислоты в водном растворе.** **Дузу, Галлон** (Sur la transformation photochimique de l'acide ascorbique et solution aqueuse. Douzou Pierre, Gallon Denise, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3132—3134 (франц.)

Скорость фотохим. превращения аскорбиновой кислоты (AH) в водн. р-ре при 2537 A растет с увеличением pH до 5, далее не меняется до pH 9,5 и затем

резко возрастает с дальнейшим возрастанием pH. Р-ция идет практически одинаково в отсутствие и в присутствии воздуха. Механизм р-ции: $AH^- + h\nu \rightarrow (AH^-)^* \rightarrow AH^{\cdot} + H_2O^-$; $AH \rightarrow A + H$: Р-ция $AH^{\cdot} + O_2 \rightarrow AHO_2^{\cdot}$ не оказывает существенного влияния на процесс, так как радикал $AHO_2^{\cdot}$ распадается на А и HO_2, т. е. ведет себя аналогично радикалу $AH^{\cdot}$.

Д. Кнорре

17146. **Фотохимия цитидиловой кислоты. Синсхеймер** (The photochemistry of cytidylic acid. Sinsheimer Robert L.), Radiation Res., 1957, 6, № 2, 121—125 (англ.)

Действие УФ-излучения λ 2537 A на р-ры цитидин-2- (или -3)-фосфата при pH 7,0 приводит к исчезновению полосы поглощения при 270 *м*μ и появлению полосы поглощения при 240 *м*μ вследствие образования нестабильного продукта. Квантовый выход образования этого продукта 0,017. После прекращения облучения происходит спонтанная регенерация исходной цитидиловой к-ты. Превращение описывается р-цией 1-го порядка. При 50° время полупревращения в 50 раз меньше, чем при 0°. Предположено, что образующийся нестабильный продукт подобен нестабильному продукту, возникающему при УФ-облучении уридиловой к-ты и являющемуся результатом присоединения воды по двойной связи 5,6.

И. Верещинский

17147. **Исследования флуоресценции пирена в зависимости от вязкости и тушения. Каспер** (Untersuchungen über Viskositätsabhängigkeit und Löschung der Fluoreszenz des Pyrens. Kasper Klaus), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 1-2, 52—67 (нем.)

При повышении конц-ии р-ров пирена (I) в различных р-рителях интенсивность флуоресценции I в фиолетовой области уменьшается и усиливается флуоресценция в голубой области. Это обусловлено бимолекулярным взаимодействием возбужденных и невозбужденных молекул I с образованием флуоресцирующих димеров (РЖХим, 1955, 45280; 1956, 42749). Такое объяснение подтверждается ослаблением смещения спектра в длинноволновую область при повышении вязкости р-ров I путем подбора соответствующих р-рителей. Тушители флуоресценции, обладающие окислительными свойствами (*п*-бензохинон, ангидрид малоновой к-ты, бензальдегид, кислород), тушат голубую флуоресценцию сильнее, чем фиолетовую, а тушители с восстановительными свойствами (гидрохинон, пирогаллол, анилин, брензкатехин, NJ) тушат флуоресценцию в обеих областях одинаково. Автор объясняет это тем, что 1-я группа тушителей тушит флуоресценцию как единичных молекул, так и димеров, в то время как 2-ая группа тушителей дезактивирует только единичные возбужденные молекулы I.

В. Кронгауз

17148. **Механизм фотосенсибилизированного окисью цинка образования перекиси водорода и флуоресцентные свойства окиси цинка. Веселовский В. И., Шуб Д. М.,** Пробл. кинетики и катализа, 1955, 43—52

17149. **Изменение поглощения и флуоресценция хлорофилла в первичном процессе фотосинтеза. Витт, Морав** (Absorptionsänderung und Chlorophyll fluoreszenz im Primärprozeß der Photosynthese. Witt H. T., Moraw R.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 5-6, 393—395 (нем.)

При облучении хлореллы, в результате фотохим. р-ции, происходит превращение в-ва x (полоса поглощения 475 *м*μ) в в-во y (полоса поглощения 515 *м*μ). При участии неизвестного в-ва w идет р-ция $x + w \rightarrow y + w'$ (1). По прекращении облучения y, реагируя с неизвестными молекулами z, превращается в x. Р-ция (1) неизвестным способом сенсибилизируется хлорофиллом (I). Для установления связи между ходом фотохим. р-ции и действием I измерялись одновременно изменения поглощения (полоса 515 *м*μ) и интенсивности флуоресценции I (700 *м*μ), наблюдавшиеся после облучения красным светом (615—680 *м*μ) хлореллы, в зависимости от времени. При малой продолжительности предварительного облучения (до 8 сек.) увеличение поглощения y сопровождается уменьшением интенсивности флуоресценции I; при уменьшении же поглощения интенсивность флуоресценции возрастает. После длительного предварительного облучения (1 мин.) такая закономерность нарушается.

В. Клочков

17150. **Комплексные ионы металлов в углеводородах. Джемант** (Metal-complex ions in hydrocarbons. Gemant Andrew), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 1—2, 96—109 (англ.)

Измерениями электропроводности установлено образование ионов при освещении УФ-лучами толуола, содержащего растворенные соединения с карбонильной группой (дикетоны, к-ты, альдегиды и хиноны), хлориды металлов и карбонилы Fe, служащие катализатором. Описанный эффект проявляется для хлоридов Cu, CO, Al и Mg. Длительность существования ионов после прекращения освещения равна ~2 час. Обсуждены возможные фотохим. р-ции и строение образующихся ионов.

И. Рысс

17151. **Люминесценция газов, индуцируемая α-лучами. Браун, Миллер** (α-Ray induced luminescence of gases. Brown L. O., Miller N.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 6, 748—759 (англ.)

При помощи установки для измерения люминесценции газов, индуцируемой α-излучением фиксированного источника Po^{210}, исследована зависимость эмиссии света от давления газа для CO_2; CO_2+ пары Hg; Ar; $Ar + N_2$; Ar+ пары Hg; N_2; $H_2 + N_2$. Наблюдаемая люминесценция может быть объяснена возбуждением и переносом энергии при столкновении.

И. Верещинский

17152. **Разложение двуокиси углерода при действии ионизирующего излучения. Часть II. Хартек, Дондс** (Decomposition of carbon dioxide by ionizing radiation. Part II. Harteck P., Dondes S.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1727—1733 (англ.)

Жидкая и газообразная CO_2 подвергалась действию излучения ядерного реактора (~$3 \cdot 10^{12}$ *нейтрон/см² сек*), а также действию продуктов деления, возникающих при взаимодействии нейтронов с U^{235}, вводимым в реакционный сосуд в виде порошка UO_2. При давл. 1 *атм* CO_2 практически не разлагается ($G = 0{,}005$). Добавление 1% воздуха не оказывает влияния. При давл. > 3 *атм* начинается разложение ($G = 0{,}5$). Жидкая CO_2 при 10° разлагается (G равен 4—5). В присутствии ингибитора (NO_2, N_2O, SO_2) разложение CO_2 при 1 *атм* и больших давлениях характеризуется величиной G, равной 7—8,5. В жидкой фазе G равен 4,0—5,0. В присутствии U^{235}, но без ингибитора при давл. 1 *атм* $G = 0{,}07$; с возрастанием давления G увеличивается и составляет 0,5 при 3 *атм*. Жидкая CO_2 при 10° разлагается (G равен 4—5). В присутствии ингибитора G равен 7—8,5 как при 1 *атм*, так и при бо́льших давлениях. Жидкая CO_2 разлагается с G, равным 4,5. Обсужден механизм р-ций. Часть I см. РЖХим, 1956, 42751.

И. Верещинский

17153. **Индуцированный излучением обмен дейтерия между тяжелой водой и растворенным водородом. Бардуэлл, Дайн** (Radiation-induced exchange of deuterium between heavy water and dissolved hydrogen. Bardwell J., Dyne P. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 1, 82—88 (англ.)

Исследовано влияние γ-излучения Co^{60} при 25° на обмен D между D_2O и мол. H_2. После облучения р-ров тяжелой воды, насыщенных газообразным H_2, прово-

дился масс-спектрометрич. анализ газа. Скорость р-ции описывается экспоненциальным законом обмена. Радиационно-хим. выходы обмена G составляют 0,94 атома H на 100 *эв* при мощности дозы $1{,}01 \cdot 10^{22}$ *эв/л/час* и 1,04 при мощности дозы $0{,}185 \cdot 10^{22}$. G мало зависит от конц-ии растворенного H_2. Длительное облучение приводит к установлению стационарного состояния, при котором изотопный состав газа близок к изотопному составу жидкости. Кажущаяся константа равновесия р-ции $HD + H_2O = H_2 + HDO$ в этом случае равна 1,2 и сильно отличается от величины константы истинного термодинамич. равновесия (3,6 при 25°). И. В.

17154. Действие ионизирующих излучений на водные растворы метиленового голубого. Д е й, Ш т е й н (The action of ionizing radiations on aqueous solutions of methylene blue. D a y M. J., S t e i n G a b r i e l), Radiation Res., 1957, 6, № 6, 666—679 (англ.)

Исследовано действие рентгеновского излучения (200 *кв*, 15 *ма*) и рентгеновского излучения, получаемого на линейном ускорителе (4 *Мэв*) в виде импульсов 2 μ сек., повторяемых с частотою 400 $сек^{-1}$, на водн. $\sim 10^{-4}$ M р-ры метиленового голубого (I). Мощность дозы 1500—4000 рад/мин. В не содержащих O_2 р-рах в присутствии этанола, бензоата или лактата происходит обратимое восстановление I с большой эффективностью. Определены радиационно-хим. выходы обратимого восстановления и необратимого окисления I в присутствии различных органич. в-в в конц-ии от 0,1 до 1 M и газов (воздух, O_2, H_2), насыщающих р-р при давл. 1 *атм*. Обсужден механизм возможных р-ций. И. Верещинский

17155. Гидролиз тетранитрометана в водных растворах под действием γ-лучей Co^{60}. Х е н г л е й н, Я с п е р т (Die Hydrolyse des Tetranitromethans in wäßriger Lösung durch ^{60}Co-Gamma-Strahlen. H e n g l e i n A r n i m, J a s p e r t J ü r g e n), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 5—6, 324—334 (нем.)

Под действием γ-лучей Co^{60} в водн. р-ре тетранитрометана (I) образуется нитроформ ($G = 3{,}73$). При дозах $> 4 \cdot 10^5$ *рентген* выход нитроформа падает вследствие его разложения под действием излучения. Восстановление I снижается при повышении конц-ии ионов H^+ и не зависит от присутствия растворенного O_2. Добавки этанола, бензола, тростникового сахара и других органич. соединений в малых конц-иях увеличивают выход до 5,85. Механизм восстановления основан на р-циях взаимодействия I с продуктами радиолиза воды. Обсуждена возможность использования р-ции восстановления I в хим. дозиметрии. А. Ревина

17156. Кристаллизация галогенидов серебра в фотографических эмульсиях. V. Качественная теория выделения твердой фазы. Ж а р к о в В. Н., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 3, 172—175

Качественно рассмотрен вопрос об образовании твердой фазы в условиях больших пересыщений при эмульсификации. Показано, что на 1-й стадии (выпадение осадка) образуются нейтр. аморфные сферич. частицы. Исходя из того, что в процессе дальнейшего перехода аморфных частиц в поликристаллические нейтральность поверхности сферич. частиц будет способствовать появлению в первую очередь нейтр. граней, сделан вывод, что при кристаллизации AgCl и AgBr образуются куб. частицы, а при кристаллизации — октаэдрические. Этот вывод согласуется с результатами предыдущих работ (части I—IV, РЖХим, 1957, 18665; 40726; 44140, 71207). А. Хейнман

17157 Д. Межмолекулярный перенос энергии возбуждения при радиолизе растворов органических веществ. К р о н г а у з В. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1957

См. также: Прибор в качестве источника света 17699

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

17158. Диффузия радиоактивного иона натрия в водном растворе хлористого калия. М и л с (The tracer diffusion of sodium ion in aqueous potassium chloride solutions. M i l l s R e g i n a l d), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1258—1259 (англ.)

Показано, что наличие максимума на кривых зависимости коэф. диффузии D или самодиффузии иона в солевом р-ре от конц-ии соли (Wang J. H., Miller Sara, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1611) является артефактом, обусловленным, по-видимому, слишком быстрым или турбулентным перемешиванием жидкости на подступе к капилляру. Для указанной в заглавии системы методом пористой диафрагмы в интервале конц-ий KCl 0,1—4,0 M получены монотонно убывающие величины D от 1,322 до $1{,}231 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*. С. Френкель

17159. Применение метода диффузии к изучению состояния ионов в растворах. М а р к о в и ч В. Г., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 34—44

Методом свободной диффузии исследовались 0,14 M р-ры $CoCl_2$ в 1,5—10,5 н. HCl. Обнаружены две области конц-ий HCl 1,5—3 н. и 7,5—9,5 н., где $D\eta$ — величина постоянная (D — коэф. диффузии, η — относительная вязкость р-ра электролита) и соответственно равна $0{,}71 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* для розового иона кобальта и $0{,}83 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* для синего иона. Показано, что в синем комплексе на один атом Co приходится 3 атома Cl, его состав выражается ф-лой $[CoCl_3(H_2O)]^-$, координационное число иона Co^{2+} в синем комплексе равно 4, что находится в согласии с данными оптич. исследований (Katzin, Gebert, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5464). Увеличение D синего иона $[CoCl_3(H_2O)]^-$ по сравнению с D розового иона $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ объясняется уменьшением заряда и эффективного размера синего иона. А. Попов

17160. Уменьшение поглощения в растворах сернокислого магния под давлением. Ф и ш е р (Decrease of absorption in magnesium sulfate solutions with pressure. F i s h e r F r e d), J. Acoust. Soc. America, 1957, 29, № 5, 656 (англ.)

Показано, что при повышенных давлениях происходит существенное ослабление поглощения ультразвука в р-рах $MgSO_4$: в 0,5 M р-ре при давл. 1333(3) *атм* поглощение убывает более чем в 3 раза. Выявлена зависимость времени релаксации от давления в результате наблюдений при различных частотах вблизи 100 *кгц*. Определена зависимость парц. хим. сжимаемости от давления. На основании этой зависимости автор считает, что поглощение звука обусловлено сравнительно медленными хим. р-циями. С. Френкель

17161. Растворы щелочных металлов в аминах. Спектроскопические и магнитные исследования. Ф а у л с, М а к - Г р е г о р, С а й м о н с (Alkali-metal-amine solutions. Spectroscopic and magnetic studies. F o w l e s G. W. A., M c G r e g o r W. R., S y m o n s M. C. R.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3329—3336 (англ.)

С целью выяснения характера р-ров щел. металлов в аминах получены спектры поглощения и парамагнитного резонанса (ПР) Na и K в этилендиамине (I) и пропилендиамине (II), а также ПР Li и K в CH_3NH_2 (III). В спектрах найдена интенсивная полоса при 6600—6700 A. Авторы объясняют свои и литературные данные по спектрам металлов в NH_3, аминах и смесях аминов тем, что полоса в видимой области ($\sim$6500 A) обусловлена поглощением сольватированных пар электронов (e_2), а ИК-полоса ($\sim$ 15 000 A) — поглощением сольватированных одиночных электронов (e_1). Это под-

тверждается тем, что р-ры Na и K в I и II, не дающие полосы при 15 000 А, не обнаруживают ПР, а р-р Li в III, который дает сильную ИК-полосу, обнаруживает и парамагнитное резонансное поглощение. Найдено также, что при облучении синего стекла из II, содержащего растворенный Na, происходит ослабление цвета, но не до полного обесцвечивания. На основании этого авторы считают, что возбуждение, соответствующее оптич. переходу, не связано с отрывом электрона из полости и переводом его в полосу проводимости, а обусловлено только возбуждением его в пределах полости на высший уровень. Р-ритель, т-ра и конц-ия влияют на спектр, смещая равновесие $2e_1 \rightleftarrows e_2$.

М. Дяткина

17162. **Структура в ионных растворах. I. Брейди, Краус** (Structure in ionic solutions. I. Brady G. W., Krause J. T.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 304—308 (англ.)

Проведен рентгеноструктурный анализ р-ров KOH (конц-ия 11,4 и 18%) и KCl (конц-ия 25%). Функция радиального распределения для KOH дает число гидратации для иона K^+, равное 4, что согласуется с представлениями Бернала и Фаулера. Ион K^+, имеющий размер, близкий к размеру молекулы H_2O, замещает молекулу воды в квазикристаллич. структуре, не нарушая ее. Колич. обработка данных для р-ра KCl является более трудной ввиду несимметричности первого максимума функции распределения. По мнению авторов, ион Cl^- разрушает структуру воды, что ведет к увеличению числа его ближайших соседей.

С. Дракин

17163. **Сравнение эффективных радиусов ионов в растворе. Канади** (Comparison of effective ionic radii in solution. Canady William J.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 9, 1073—1075 (англ.)

Из данных по растворимости солей в органич. р-рителях с высокой диэлектрич. постоянной D при помощи ур-ния $-d \ln N = (e^2/2rkT)\, d(1/D)$, где N — мольная доля растворенной соли в насыщ. р-ре, вычислены эффективные ионные радиусы r. Полученные r превышают кристаллохим. радиусы в среднем на 20%, что согласуется с выводами Кутюра и Лейдлера (РЖХим, 1957, 22463).

С. Дракин

17164. **Равновесия ионизации и диссоциации в жидкой двуокиси серы. III. Диссоциация сферических ионов. IV. Алкильные и арильные производные трифенилхлорметана при 0° и —8,9°. Лихтин, Лефтин** (Ionization and dissociation equilibria in liquid sulfur dioxide. III. The dissociation of spherical ions. IV. Alkyl and aryl derivatives of triphenylchloromethane at 0° and —8,9°. Lichtin Norman N., Leftin Harry P.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 2, 160—163; 164—169 (англ.)

III. Измерены электропроводности р-ров KCl, KBr, KJ и $(CH_3)_4NBr$ в жидкой SO_2 при т-рах 0,12 и —8,93°. По методу Шедловского (Shedlovsky T., J. Franklin Inst., 1938, **225**, 739) рассчитаны предельные электропроводности Λ_0 и константы диссоциации K; для указанных солей Λ_0 и $K \cdot 10^5$ при 0,12° равны соответственно 243 и 7,4, 249 и 14,3, 244 и 30, 236 и 118, при —8,93° 222 и 10,8, 228 и 19,9, 221 и 43, 215 и 146. Вычисленные по ур-нию Бьеррума расстояния наибольшего сближения ионов близки к суммам кристаллохим. радиусов. ΔF^0 и ΔH^0 для диссоциации указанных солей при 0,12° равны соответственно 5,16 и —5,92, 4,81 и —5,26, 4,40 и —5,60, 3,66 и —3,36 *ккал/моль*, ΔS^0 —40,6, —37,0, —36,7 и —25,7 энтр. ед. Величины Λ_0, рассчитанные по ф-ле Стокса, для KCl, KBr и KJ больше экспериментальных, а для $(CH_3)_4NBr$ меньше эксперим. величины.

С. Дракин

IV. Определены электропроводности р-ров трифенилхлорметана (I) и его производных: моно-, ди- и три-*п*-фенильных, моно-, ди- и три-*м*-фенильных, а также моно-*м*- и моно-*п*-*трет*-бутиловых, в SO_2 при 0° и —8,9° в интервале конц-ий 2000—80 000 *л/моль*. Тепловые эффекты ΔH^0 рассчитаны для —5,2° на основании линейной зависимости между ΔH^0 и т-рой. Отношение ΔH^0 к ΔF^0 в р-рах I и его производных значительно отличается от полученного выше в р-рах KCl, KBr, KJ, $(CH_3)_4NBr$ в SO_2, что связано с образованием ионных пар. Отмечено, что при больших значениях константы ионизации K_1 эксперим. величина ΔH^0 равна теплоте диссоциации, а при малых K_1 — сумме теплот ионизации и диссоциации. Для парапроизводных I величина K_1 больше, чем для метапроизводных. Ур-нию Гаммета $\lg K_1/K_0 = \rho n \sigma$ (где K_0 — константа ионизации незамещ. I, K_1 — константа ионизации I с n однородными заместителями, а ρ и σ — параметры р-ции и заместителя) подчиняется р-ция ионизации, а не суммарная р-ция ионизации-диссоциации.

Б. Каплан

17165. **Применение уравнения Уишоу — Стокса к электропроводностям хлористого калия при 25°. Кемпбелл, Росс** (Application of the Wishaw — Stokes equation to the conductances of potassium chloride solutions at 25° C. Campbell A. N., Ross L.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 4, 566—569 (англ.)

Величина электропроводности для р-ров KCl заметно отличается от экспериментальной при расчете по ур-нию Уишоу — Стокса (РЖХим, 1955, 25864), если применять более точное значение предельной электропроводности и рекомендуемую Робинсоном и Стоксом величину максим. сближения ионов $a = 3,3$ А. Лучшее совпадение получается при $a = 4,6$ А.

С. Дракин

17166. **Равновесия и спектры в водных растворах хлора. Зиммерман, Стронг** (Equilibria and spectra of aqueous chlorine solutions. Zimmerman G., Strong F. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2063—2066 (англ.)

Спектрофотометрически определены термодинамич. константы равновесия K_1 $(3,35 \cdot 10^{-4})$ и K_2 (0,191) р-ций $Cl_2(в.) + H_2O = HOCl(в.) + Cl^-(в.) + H^+(в.)$ и $Cl_2(в.) + Cl^-(в.) = Cl_3^-(в.)$ (в. — сокращенно водный) и получены точные спектры поглощения для HOCl(в.), Cl_2(в.) и Cl_3^-(в.) в интервале 2000—3900 А. В водн. р-ре Cl_2 при 200—240 *мμ* наблюдалось поглощение света, отсутствующее в спектре газа. Такое коротковолновое поглощение света Cl_2 и Cl_3^- в воде авторы объясняют возбуждением до «ионного» состояния или, что менее вероятно, «переходом заряда к р-рителю».

А. Попов

17167. **О растворах политионатов хрома. Яницкий И. В., Карпус В. С.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2058—2061

При р-ции двойного обмена сульфата Cr с политионатами Ba получены водн. р-ры $Cr_2(S_4O_6)_3$ (I) и $Cr_2(S_5O_6)_3$ (II). Стойкость этих р-ров при различных т-рах и pH совпадает со стойкостью водн. р-ров соответствующих политионатов K (Kurtenacker A. и др., Z. anorgan. Chem., 1935, **224**, 399). I и II характеризуются большой растворимостью в воде и спирте. При нагревании водн. р-ра I и при сушке II происходит обратимый переход синевато-фиолетовой окраски в зеленую, что связано с частичным переходом аниона (иона политионата) во внутреннюю сферу хромового комплекса. Физ.-хим. свойства р-ров I и II (спектры поглощения, криоскопич. данные, электропроводность) показывают, что политионаты хрома диссоциируют в водн. р-рах как простые соли. pH чистых р-ров I и II при средних конц-иях (0,1—0,5 *M*) расположен в пределах 3—4.

Б. Каплан

17168. **Сольватация ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в водно-спиртовых смесях. II. Спектры поглощения нитратов Cu^{2+} и Co^{2+} в воде и в алифатических спиртах. III.**

Спектры поглощения нитратов Cu^{2+} и Co^{2+} в двухкомпонентных растворителях. Минц, Либусь (Solwatacja jonów miedziowych i kobaltawych w mieszaninach wodno-alkoholowych. II. Widma absorpcyjne azotanu miedziowego i azotanu kobaltawego w wodzie i w absolutnych alkoholach alifatycznych. III. Widma absorpcyjne azotanów miedziowego i kobaltawego w rozpuszczalnikach dwuskładnikowych. Minc Stefan, Libuś Włodzimierz), Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 537—548; № 3, 945—952 (польск.; рез. англ.)

II. Измерены коэф. поглощения в видимой области спектра р-ров $Cu(NO_3)_2$ (I) и $Co(NO_3)_2$ (II) в H_2O и в алифатич. спиртах. Исследуемые р-ры оптически стабильны при малых конц-иях. Как в воде, так и в этаноле спектры поглощения нитрата Cu аналогичны спектрам перхлората Cu. Прибавление больших кол-в неполярного р-рителя (бензола) к р-ру соли в спирте не изменяет спектра поглощения. На основании полученных данных и теории Ильсе — Гартмана авторы определяют конфигурацию сольватных комплексов, а также полную величину дипольного момента молекул воды и спирта, связанных с катионами молекул р-рителя. S. Brzozowski

III. Исследованы спектры поглощения р-ров I и II для определения избирательной сольватации ионов в следующих 2-компонентных р-рителях: вода-этанол, вода-*н*-пропанол, вода-изопропанол и этанол-изопропанол. Отмечено, что ион Cu^{2+} слабее сольватирует, чем ион Co^{2+}. Различие в ходе кривых сольватации для отдельных катионов и 2-компонентных р-рителей авторы объясняют различиями в поляризуемости ионов, а также размерами и формой молекул спирта и воды. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54038. A. Fulinski

17169. Исследование водных растворов паравольфрамата натрия. Спицын Викт. И., Пирогова Г. Н., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 322—325

Методами диализа, полярографии, хроматографии и светопоглощения изучены изменения, происходящие в р-рах паравольфрамата натрия (I) при комнатной т-ре, при нагревании и при подкислении. Мол. вес (МВ), определенный из коэф. диализа через целлофановую мембрану при 25° в 0,01 *М* р-ре I, для свежеприготовленного р-ра близок к 3000, при кипячении падает до 1500—1600; после выпаривания образуется кристаллич. I, который в р-ре вновь имеет удвоенный МВ. При подкислении р-ра I HNO_3 до pH 7,0—6,6 сразу образуются ионы гексавольфрамата (II). При pH 6,3—6,1 получаются ионы типа $[H_3O\cdot W_6O_{21}]^{5-}\cdot nH_2WO_4\cdot aq$ с МВ 5—10 тыс., через 10 суток МВ падает до 1500 из-за дезагрегации с отщеплением II. Метавольфрамат Na $Na_2W_4O_{13}\cdot 10H_2O$ (III) имеет в р-ре тот же МВ, что соответствует в ~ 12 раз полимеризованному иону $[W_4O_{13}\cdot 10H_2O]^{2-}$. Авторы обращают внимание на сходство свойств II и III и отмечают, что переход I → II при кипячении представляет собой промежуточную стадию образования III и что при гидролизе III должны образовываться ионы II. И. Слоним

17170. Осмотические коэффициенты и коэффициенты активности пиколиновой кислоты в водном растворе при 25°. Робинсон, Дун (The osmotic and activity coefficients of picolinic acid in aqueous solution at 25°. Robinson R. A., Tong H. K.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1004—1005 (англ.)

Изопиестическим методом измерены осмотич. коэф. пиколиновой к-ты и рассчитаны осмотич. коэф. и коэф. активности (КА) цвитерионов пиколиновой к-ты в воде при 25°. Отмечается, что эксперим. значения КА цвитерионов имеют меньшую величину, чем это вытекает из учета кообъемного эффекта. О. Коновалов

17171. Гидролиз фторида тория. Листер Бартлетт (The hydrolysis of thorium fluoride. Lister B. A. J., Bartlett P. M., Miss. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, NC/M 237, 4 pp., ill.) (англ.)

Измерена скорость гидролиза при т-рах до 400° различных образцов ThF_4 с уд. поверхностью *S* 0,4—20 ($м^2/г$). Образцы с $S < 1$ не подвергаются гидролизу как при кипячении в воде, так и при выдерживании в течение 2 час. в токе пара при $< 250°$. Для образца с $S \sim 20$ (средний диаметр частиц 0,05 μ) гидролиз начинается выше 180°. И. Рысс

17172. Гидролиз аурата натрия в водных растворах. Яндер, Крин (Über die Hydrolyse des Natriumaurats in wäßrigen Lösungen. Jander G., Krien G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 291, № 1—4, 89—96 (нем.)

Выделение гидроокиси Au при подкислении р-ров аурата натрия (I) начинается при pH 7. Результаты исследований при помощи потенциометрич. и кондуктометрич. титрования, диффузионного, оптич. и абсорбционного методов приводят к согласованному заключению, что при всех pH (выше 7) в р-рах I Au существует только в виде мономерных гидратированных молекул AuO_2^-. Р-ры I, полученные по р-ции с MgO по ранее описанному методу (Morris H., J. Amer. Chem. Soc., 1918, 40, 917/27), нестойкие; для их стабилизации необходимо длительное кипячение, приводящее к обесцвечиванию р-ров. Б. Каплан

17173. Равновесное ультрацентрифугирование кислых растворов Hg(1+), Hg(2+), In(3+), Au(3+). Джонсон, Краус (Equilibrium ultracentrifugations of acidic Hg(I), Hg(II), In(III), and Au(III) solutions. Johnson James S., Kraus Kurt A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2034—2036 (англ.)

Равновесное ультрацентрифугирование (РЖХим, 1953, 3929; 1956, 61145) р-ров In(3+) в 2*М* HBr и Au(3+) в 3*М* HCl показало, что In(3+) и Au(3+) не существуют в водн. р-рах в виде димеров; последнее опровергает предположение, сделанное ранее другими авторами (РЖХим, 1956, 25914) для истолкования возрастания коэф. экстракции в органич. фазу при уменьшении конц-ии металла в водн. фазе. Метод проверен на р-рах Hg(1+), образующего димеры, и Hg(2+), существующего в виде мономера. А. Попов

17174. Кислотные свойства в системе BF_3—H_2O. Винник М. И., Манелис Г. Б., Чирков Н. М., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1643—1648

Индикаторным методом определены функции кислотности H_0 р-ров BF_3 в воде с разными мол. отношениями $x = BF_3 : H_2O$; при росте *x* от 0,328 до 0,996 величина H_0 изменяется от —4,46 до —11,4; при $x = 1,00554$ *n*-нитротолуол полностью ионизирован. Подтверждено, что $BF_3\cdot H_2O$ является очень сильной к-той. Полученные данные существенно отличаются от результатов Вихтерле и др. (РЖХим, 1956, 67895). И. Рысс

17175. Использование функции кислотности H_0 для изучения механизма реакций в смешанных растворителях. Сатчелл (The use of the acidity function H_0 as a tool for the study of reaction mechanism in mixed solvents. Satchell D. P. N.), J. Chem. Soc. 1957, July, 2878—2882 (англ.)

Приведены данные о скорости катализированного к-той йодирования ацетона в воде и в различных по составу смесях этиловый спирт-вода. Почти линейная зависимость константы скорости *k* от конц-ии к-ты [HA], а также $lg\,k$ от lg [HA], наблюдаемые в воде, с увеличением содержания спирта в р-рителе еще больше нарушается, а скорость йодирования при этом растет. Пропорциональность между $\lg k$ и функцией кислотности H_0 в воде и в смешанном р-рителе, содержащем $< 44,4$ мол.% спирта, не наблюдается. При содержании 44,4 мол.% спирта имеет место линейная зависимость $\lg k$ от H_0. Сделан вывод, что H_0 имеет

ограниченную применимость при исследовании механизма р-ций в смешанных р-рителях с низкой диэлектрич. постоянной, т. е. содержащих большое кол-во спирта, вследствие непостоянства отношения коэф. активностей ионизированной и неионизированной форм различных оснований в этих средах. Наиболее подходящим р-рителем является смесь вода-этиловый спирт, содержащая 24,4 мол. % спирта. А. Гельбштейн

17176. **Деполимеризация паральдегида в смесях этиловый спирт-вода. Функция кислотности H_0 в этом растворителе.** Сатчелл (The depolymerisation of paraldehyde in ethanol-water mixtures. The H_0 acidity function in this solvent. Satchell D. P. N.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3524—3526 (англ.)

Измерены функции кислотности H_0 р-ров HCl до конц-ии 6,2 M в водно-спиртовой смеси, содержащей 24,4 мол. % C_2H_5OH. Указанный состав смеси вода-спирт был выбран на основании предыдущих исследований автора (см. пред. реф.), согласно которым смесь такого состава в отличие от смесей, более богатых спиртом, является лучшим р-рителем, позволяющим установить, зависит ли скорость р-ции, протекающей в этой среде, от конц-ии к-ты или от H_0, т. е. сделать, согласно теории Цукера и Гаммета, выбор между двумя возможными механизмами р-ции. Сопоставление полученных данных по скорости деполимеризации с данными по H_0 подтвердило сделанный ранее вывод о пригодности смешанного р-рителя вода-этиловый спирт указанного состава для целей изучения механизма р-ций, катализированных к-той. А. Гельбштейн

17177. **Поведение пирофосфорной кислоты в водных растворах. Рипан, Жако** (Comportarea acidului pirofosforic in solutii apoase. Ripan R., Zsakó I.), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1956, 7, № 1—4, 45—52 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследовалось поведение пирофосфорной к-ты (I) в водн. р-рах. Установлено, что в конц. р-рах (0,25—3 M) I в отличие от ортофосфорной к-ты не наблюдается ненормальной кислотности. Изучен гидролиз I и I в присутствии молибденовой к-ты. Установлено, что гидролиз I является р-цией 1-го порядка. Определена константа скорости гидролиза для I $4{,}86 \cdot 10^{-6}$ сек.$^{-1}$ и для молибдато-пирофосфорной к-ты $1{,}31 \cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$; авторы считают, что в присутствии молибденовой к-ты в координационной сфере атома фосфора связь Р—О—Р становится малоустойчивой. Из резюме авторов

17178. **О влиянии примесей на скорость самодиффузии.** **Яницкая М. Е., Жуховицкий А. А., Бокштейн С. З.**, Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4, 720—723

С целью выяснения влияния малых конц-ий легирующих элементов на скорость самодиффузии атомов р-рителя твердого сплава определены методом тонкого слоя (РЖХим, 1955, 11351) параметры самодиффузии и методом изотопного обмена (РЖХим, 1956, 38802) термодинамич. характеристики р-рителя в двух системах, из которых одна (Ag—Cu) имеет положительное, а другая (Ag—Sn) отрицательное отклонение от закона Рауля. Исследование проводилось при различном содержании Cu в Ag. Показано, что небольшие конц-ии примесей не влияют существенно на термодинамич. свойства р-рителя. Наблюдаемое значительное изменение диффузионных характеристик авторы объясняют на основании ранее развитых представлений (Zener C., J. Appl. Phys., 1951, 22, 372). Г. Бабкин

17179. **Расчет свободной энергии бинарной жидкой смеси неэлектролитов из кривой плавления.** Колер (Zur Berechnung der Freien Energie einer binären flüssigen Nichtelektrolytmischung aus der Schmelzkurve. Kohler F.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 3, 408—410 (нем.)

Изопиестический метод определения свободной энергии Гиббса при смешении неточен для малых конц-ий одного из компонентов, поэтому в случае электролитов проводят сравнение данных, полученных этим методом, с результатами расчета по понижению т-ры затвердевания. На примере системы вода — диоксан показано, что такое сопоставление данных, полученных разными методами, необходимо проводить и при изучении неэлектролитов. Установлено, что при 0° коэф. активности воды при малых конц-иях диоксана отрицателен, проходит через минимум, с ростом конц-ии возрастает и становится положительным. Отмечено, что минимум коэф. активности воды соответствует при той же конц-ии максимуму коэф. активности диоксана. Величина свободной энергии смеси растет с увеличением конц-ии второго компонента (диоксана). А. Сирота

17180 К. **Книга о pH. Популярное и подробное изложение теории и практики измерения pH, применимое в науке и технике.** Уэббер (The book of pH: a simple and complete description of the theory and practice of the measurement of pH as applied to science and industry. Webber Roy Brian. London, Newnes, 1957, 111 pp., ill., 30 sh.) (англ.)

См. также: Растворимость 17033, 17035, 17036, 17038, 17042—17044, 17324. Термодинамика р-ров 16950. Термохимия р-ров 16998, 17045. Структура и исслед. состояния в-в в р-рах 16774, 16784, 16803, 16807, 16809, 16822. Растворы электролитов 17343. Гидролиз 17327, 17345, 17346. Твердые р-ры 16863, 16927, 17031, 17046. Расплавы 16954, 17216

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

17181. **Четвертое совещание по электрохимии.** Кабанов Б. Н., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 524—527

17182. **Четвертое совещание по электрохимии [1—6 окт. 1956 г.].** **Иофа З. А.**, Вестн. Моск. ун-та, Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 202—205

17183. **Электропроводность неассоциированных электролитов. Фуосс, Онзагер** (Conductance of unassociated electrolytes. Fuoss Raymond M., Onsager Lars), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 668—682 (англ.)

Путем решения ур-ния непрерывности Онзагера-Фуосса (РЖХим, 1956, 46529) с граничными условиями, соответствующими представлению об ионах как о заряженных сферах, получено выражение для потенциала релаксационного поля неассоциированного электролита как функции его конц-ии c. Окончательная ф-ла, выражающая зависимость эквивалентной электропроводности Λ от c, имеет вид: $\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha\Lambda_0 + \beta) c^{1/2} + Dc \ln c + (I_1 c - I_2 c^{3/2} (1 - \alpha c^{1/2})$, где I_1 и I_2 — функции ионных диаметров (a), Λ_0 и свойств р-рителя, а D не зависит от a. Для $c \leqslant 0{,}01$ н. можно принять $\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha\Lambda_0 + \beta) c^{1/2} + c \cdot B(\varkappa a)$, где $B(\varkappa a)$ вычисляется с помощью вспомогательных таблиц ($1/\varkappa$ — «толщина ионной атмосферы»). Описан метод вычисления Λ_0 и a из данных по $\Lambda = f(c)$. Теоретич. расчеты совпадают с опытными данными для водн. р-ров галоидных солей щел. металлов до $c \leqslant 0{,}01$ н. Рассмотрены общие границы применимости теоретич. выводов. И. Зайденман

17184. **Электропроводность нитрозы.** **Щербаков А. А., Петровская Т. Ф.**, Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957, вып. 4, 203—208

Электропроводность (Э) нитрозы (I) при конц-ии исходной H_2SO_4 (74—78%) и содержания N_2O_3 (0—6%) измерена при 18—85° с интервалом 5—10°. При данной

конц-ии исходной H_2SO_4 уд. Э I с ростом содержания N_2O_3 падает по линейному закону. По мнению авторов, измерение Э не может дать однозначного ответа о содержании N_2O_3 в I. А. Чемоданов

17185. Исследование прибора для определения кислотности растворов путем измерения электропроводности. Фукуда, Цудзи (電導度測定に依る酸濃度計の研究. I. 福田健二, 辻俊彦), 鉄と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, 40, № 9, 967—968 (японск.)

17186. Стандартный потенциал йодного электрода при 25°. Риддифорд (The standard potential of the iodine electrode at 25° C. Riddiford A. C.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 6, 752—754 (англ.)

Стандартный потенциал системы J_2(тв.) + $2e \rightleftarrows 2J^-$ в водн. р-рах при 25°, вычисленный по литературным данным с учетом точных значений коэф. активности, равен 0,5345 ± 0,0005 *в* (н.в.э.) А. Чемоданов

17187. Стандартный потенциал цинка в водно-органических смесях. Корсаро, Стефенс (Zinc standard potential in water-organic mixtures. Corsaro Gerald, Stephens Howard L.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 8, 512—515 (англ.)

Измерялись э.д.с. E'_0 цепей Zn = Hg | 2-фазная амальгама | $ZnCl_2(m)$, $(S)(Y)$, AgCl | Ag, где S — содержание этанола, метанола или 1,4-диоксана в водно-органич. смеси, Y — содержание воды, диэлектрич. постоянные D смесей 51,9—78,4; конц-ия $ZnCl_2$ до 0,2 *M*. Вычисленные из эксперим. данных коэф. активности хорошо согласуются с рассчитанными по ур-нию Дебая-Гюккеля. Экстраполяцией кривых (E'_0, μ) до $\mu = 0$ найдены значения E_0. В водн. р-ре $ZnCl_2$ при 25° $E_0 = +0{,}7610 \pm 0{,}0002$ *в*. Найдена линейная зависимость между E_0 и $1/D$. И. Киселева

17188. Определение окислительно-восстановительных потенциалов *n*-оксифенилглицина. Веприк Я. М., Фаерман Г. П., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 354—357

Путем потенциометрич. титрования (Т) в атмосфере N_2 с Pt-электродом определены окислительно-восстановительные потенциалы (E_n) *n*-оксифенилглицина (I) при различных pH. В кислой среде окислителем служил р-р $Ce(SO_4)_2$ (II), в щел. — $K_3[Fe(CN)_6]$ (III). В кислых р-рах на кривой Т обнаружено 2 скачка, отвечающие соответственно 2 и 4 *экв*. II на моль I, при обратном Т наблюдается лишь 1 скачок (отвечающий 4 *экв*). В щел. р-ре при прямом и обратном Т имеется 1 скачок, отвечающий 4 *экв* III на моль I. Отмечено, что р-ция окисления во всех случаях протекает обратимо. Приведена возможная хим. схема окисления I. E_n I сравнены с E_n для метола и *n*-аминофенола. С. Майрановский

17189. О некоторых условиях, благоприятствующих установлению потенциалов металлов в растворах посторонних ионов. Томасси, Свержчевская (O pewnych warunkach sprzyjajacych ustalaniu się potencjałów metali w roztworach obcych jonów. Tomassi W., Swierszczewska O.), Przem. chem., 1957, 13, № 7, 383—387 (польск.; рез. русск., англ.)

С целью проверки выдвинутой авторами ранее гипотезы (РЖХим, 1957, 7666) о связи потенциала E металлич. электрода, погруженного в р-р посторонних ионов, с кристаллич. строением металла электрода и металла, ионы которого находятся в р-ре, измерялись E Pt-электрода в р-рах $AgNO_3$, $CuCl_2$, $CuSO_4$, KCl, $SrCl_2$ и $ZnCl_2$, а также Au-электрода в р-рах $AgNO_3$ и $SrCl_2$ различных конц-ий в атмосфере воздуха и N_2. Pt и Au в р-рах $AgNO_3$ ведут себя как электроды 1-го рода. В остальных случаях электроды ведут себя как окисные (Pt в р-рах KCl, $ZnCl_2$, а также в р-рах $SrCl_2$ и Cu^{2+} в присутствии воздуха) или адсорбционные (Pt в р-рах Cu^{2+} в атмосфере N_2). Сделан вывод, что сходство параметров кристаллич. решеток металла электрода и металла, ионы которого находятся в р-ре, благоприятствует установлению E согласно закономерностям для электродов 1-го рода. В. Левинсон

17190. pH и его измерения. Мокуо (pHとその測定について. 杢尾昭信), 電氣雜誌OHM, Ом дэнки дзасси, Ohm. Electr. Mag., 1957, 44, № 6, 685—689 (японск.)

Обзор.

17191. Электрометрические измерения pH в особых условиях. I. Измерение концентрации ионов водорода в сильно кислых и щелочных растворах. Швабе (Elektrometrische pH-Messungen unter extremen Bedingungen. I. Messung der Wasserstoffionen-Konzentration in stark sauren und alkalischen Lösungen. Schwabe K.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 10, 656—660 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 10 назв. М. С.

17192. Каломельный электрод со свободной диффузией. Окада, Ниси, Такахаси (自由擴散型甘汞極. 岡田辰三, 西居太, 高橋寛), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, 1956, 9, март, 30 (японск.)

Приведена схема устройства каломельного электрода для pH-метров, основанного на свободной диффузии ионов через мембрану. Электрод можно применять для измерения pH очень разб. и движущихся р-ров. Л. Яновская

17193. О температурной зависимости щелочных ошибок литиевых стеклянных электродов. Чаквари, Мураньи (A litiumüveg elektród lúgos hibájának temperatúrafüggéséről. Csákvári Béla, Murányi Simon), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 4-5, 97—99 (венг.; рез. нем.)

Исследована температурная зависимость «щелочных ошибок» литиевых стеклянных электродов (Li_2O 12,0; BaO 20,6; SiO_2 67,4 вес.%) при 0°—80°. Показана применимость эмпирич. ур-ния Джордана (Jordan D. O., Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 1305) для вычисления поправок: $\lg \Delta pH = A pH' + B \lg m - C$ (ΔpH — поправка pH, pH' — кажущееся значение pH по отсчету, m — конц-ия ионов щел. металлов). Установлено, что коэф. B не зависит, а A и C линейно зависят от т-ры (до 60°). Предложена номограмма для быстрого расчета поправок на «щелочные ошибки». М. Шульц

17194. Заполнение стеклянного электрода. Манс (De vulling van de glaselektrode. Mans A. E.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 49, 873—882 (голл.; рез. англ.)

Рассмотрено влияние изменения т-ры на показания стеклянных электродов в pH-метрах. Отмечается существенное значение изменения с т-рой pH внутренних р-ров стеклянных электродов. Установлено, что температурный коэф. поправок в значениях pH, $(\Delta pH/\Delta t)$, связанных с изменением pH внутренних р-ров с т-рой, имеет порядок 0,01—0,03; чем выше pH внутреннего р-ра, тем большее значение имеет $\Delta pH/\Delta t$. М. Шульц

17195. О характере адсорбционных слоев на поверхности твердых металлов. Хейфец В. Л., Красиков В. С. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1227—1234 (рез. англ.)

На электродах из Pt, Cu, а также жидкой и твердой Hg измерены емкость (C) двойного электрич. слоя и перенапряжение водорода в 2 н. H_2SO_4, 0,5 н. NaOH и 0,5 н. Na_2SO_4 с добавками поверхностно-активных в-в (ПАВ): дифениламина, каприловой к-ты, нонилового спирта, каприлата натрия и камфары. При монотонном изменении конц-ии ПАВ известные изменения кривых (C, φ) (сдвиг потенциала φ подъема ветвей, изменение φ и высоты пиков десорбции и φ

минимума *C*) происходят немонотонно. Смещение η (Δη) при малых конц-иях ПАВ происходит также немонотонно, а при больших монотонно возрастает и приближается к пределу. Наблюдается хорошее совпадение Δη с величиной адсорбционного ψ_1-потенциала, измеренного по смещению минимума *C* в разб. р-рах. Предполагается, что указанная немонотонность изменения Δη и кривых (*C*, φ) обусловлена образованием адсорбционных полислоев. И. Киселева

17196. Электролиз растворов сернокислого кадмия. **Озеров А. М.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 8, 1169—1176

Исследована зависимость катодного потенциала (φ) при электроосаждении Cd из чистых нейтр. и сернокислых р-ров $CdSO_4$ от конц-ий $CdSO_4$ (30, 60, 90 *г/л*) и H_2SO_4 (0,50, 100, 200 *г/л*) и т-ры (30, 50, 70°) при различных плотностях тока (*i*). Электролиз проводился с проточным электролитом. При *i* вплоть до 10 000 *а/м²* выход по току Cd близок к 100%. Увеличение конц-ии H_2SO_4 сопровождается сдвигом φ в отрицательную сторону; с ростом конц-ии Cd^{2+} и т-ры φ становится более положительным. А. Чемоданов

17197. Влияние борной кислоты на катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля. **Соловьева З. И., Абраров О. А.** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1248—1255 (рез. англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 14897) изучено влияние H_3BO_3 на катодную поляризацию (КП) при электроосаждении Co и Ni из сернокислых и хлористых р-ров. H_3BO_3 существенно влияет на величину КП Co и Ni, причем это влияние зависит от pH, т-ры и конц-ии. В р-рах $CoCl_2$ и $CoSO_4$ малые кол-ва H_3BO_3 (до 0,1 *M*) не действуют на КП, а при больших кол-вах H_3BO_3 КП увеличивается, причем тем больше, чем выше конц-ия к-ты, больше pH и ниже т-ра. В р-рах $NiSO_4$ увеличение КП в области pH 3—5 начинается с очень малых конц-ий H_3BO_3 (0,01 *M*) и возрастает по мере увеличения конц-ии H_3BO_3 до 0,1 *M*, а затем меняется мало. При электроосаждении Co и Ni из р-ров с добавкой H_3BO_3 КП сильнее зависит от плотности тока, чем в р-рах без добавки. Влияние H_3BO_3 усиливается при увеличении конц-ии Co в р-ре. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения образования хим. соединений между ионами металла и H_3BO_3, замедляющего скорость разряда ионов на катоде. З. Соловьева

17198. К вопросу о причинах местных губчатых образований на катоде в цинкатных электролитах. **Кудрявцев Н. Т., Бек Р. Ю., Кушевич И. Ф.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 1093—1096

С целью подтверждения роли ультрамикронов Zn в образовании местной губки на катоде в цинкатных р-рах при низких плотностях тока (Кудрявцев Н. Т., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 2) изучено влияние работы анодов и добавок солей металлов на характер образования губки. При замене растворимых Zn-анодов на нерастворимые (Pt, Ni) губка образуется не на всей поверхности катода, а лишь у линии раздела р-р — воздух, где в результате действия пар дифф. аэрации происходит растворение Zn и образование колл. частиц. Кроме Sn, Pb и Hg, образование губки устраняют Se, As, Sb (0,005—0,01 *г/л*). В присутствии некоторых окислителей (H_2O_2, KNO_3, CrO_3) в большой конц-ии также возможно образование губки на катоде. З. Соловьева

17199. Роль сурьмы при электролизе цинка. **Пахомова Г. Н.,** Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-та цветн. мет., 1957, № 13, 147—159

При электроосаждении Zn из кислых р-ров, содержащих Sb, уменьшается размер кристаллов Zn; кристаллы Zn ориентированы по направлению оси [111], что вызывает их слабое сцепление с Al-матрицей. Повышение конц-ии Sb до 0,2 *мг/л* и больше вызывает образование мелких неориентированных кристаллов с сильноразвитой поверхностью. Методом радиоактивных индикаторов установлено, что в зависимости от условий 13—25% Sb осаждается на катоде, 20—80% на аноде, 10—70% остается в электролите. Осаждение Sb на аноде, по мнению автора, связано с взаимодействием ее с окислами Pb и Mn и образованием хим. соединений. Повышение т-ры до 50°, возрастание конц-ии к-ты и Fe препятствуют осаждению Sb на аноде. З. Соловьёва

17200. Закономерности совместного разряда на катоде ионов основного металла и примесей при электролизе кобальта. **Ротинян А. Л., Хейфец В. Л., Яковлева А. М.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 1087—1090

Проверены выведенные ранее ур-ния (РЖХим, 1953, 191) применительно к электролитич. рафинированию Co. Показано, что примеси и положительных (как Cu), и отрицательных металлов (как Zn) разряжаются на предельном токе. Относительное содержание примеси в р-ре меньше относительного содержания примеси в катодном осадке Co, что свидетельствует о замедленности стадии разряда ионов Co. С ростом плотности тока содержание примеси (Pb) в осадке падает, что согласуется с ур-нием. З. Соловьева

17201. О катодном процессе при электроосаждении сплава железо-никель. **Коровин Н. В.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2259—2263

Изучено влияние состава р-ра и плотности тока на состав сплава и катодный потенциал при электроосаждении сплава Fe-Ni из хлористых р-ров, содержащих цитрат Na (I). Содержание Fe в сплаве увеличивается с увеличением конц-ии Fe в р-ре и проходит через максимум в зависимости от плотности тока. При совместном разряде Fe выделяется преимущественно перед Ni. На основании зависимости потенциалов разряда и состава сплава от конц-ии I высказано мнение, что комплексный ион Ni — цитрат более прочен, чем Fe — цитрат. З. Соловьева

17202. Коэффициент разделения при совместном разряде ионов никеля и водорода. **Шульц А. Л., Цыганов Г. А.,** Изв. АН УзССР, Сер. хим. н., 1957, № 2, 33—46 (рез. узб.)

На основании литературных и эксперим. данных определен коэф. разделения (КР) для процесса совместного разряда ионов Ni^{2+} и H^+ в буферных и небуферных р-рах. Показано, что в довольно широком интервале кислотности р-ра КР является постоянным при неизменных условиях электролиза, а зависимость КР от конц-ии электролита и режима электролиза такая же, как в случае совместного электроосаждения металлов группы Fe (РЖХим, 1955, 16878; 1956, 64602; 1957, 52539). По мнению авторов, более правильными являются величины КР, вычисленные из конц-ии к-ты в р-ре, а не из pH. З. Соловьева

17203. Электронно-микроскопическое исследование выделения меди из цианистых растворов в области тонких слоев. **Реймер** (Elektronenmikroskopische Untersuchung zur Abscheidung von Kupfer aus zyankalischem Elektrolyten im Grenzgebiet dünner Schichten. Reimer Ludwig), Z. Metallkunde, 1957, **48**, № 7, 390—393 (нем.; рез. англ.)

Исследовалось электронно-микроскопически и электронографически строение тонких слоев электролитич. осадков Cu, полученных на грани монокристалла или поликристаллич. поверхности Cu из цианистых электролитов. Применен метод электролитич. отпечатков из Ni (РЖХим, 1957, 73769), который позволил определять одновременно размер кристаллов и их

ориентацию. Первоначально Cu выделяется в виде отдельных конгломератов, которые, разрастаясь, образуют сплошной осадок. Конгломераты состоят из неупорядоченных кристаллитов. Ориентация кристаллов катода воспроизводится только в очень тонких слоях. Соли толщиной 0,3 μ не имеют какой-либо определенной ориентации кристаллов.

Ю. Полукаров

17204. Электронно-микроскопические и рентгенографические исследования дисперсных фаз органозолей сплавов свинец-олово. Натансон Э. М., Чалый В. П., Козачек Н. Н., Кабан А. П. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 319—323 (рез. англ.)

Изучены формы частиц и закономерности образования органозолей Pb, Sn и сплавов Pb-Sn, осаждаемых на катоде (Натансон Э. М., Коллоидн. ж., 1947, 9, 191) из двухслойной ванны, в зависимости от соотношения компонентов в р-ре и плотности тока i. Частицы дисперсных фаз органозолей Pb имеют микродендритную структуру, а частицы Sn — неопределенную форму и аморфное строение. Увеличение катодной i при одинаковом атомарном соотношении Pb и Sn в электролите благоприятствует совместному выделению Pb и Sn в виде сплава. Увеличение конц-ии Sn по отношению к Pb благоприятствует образованию соответствующего сплава.

З. Соловьева

17205. Исследование системы фосфорная кислота — хромовый ангидрид — вода в условиях проработки электрополировочных электролитов. 2. Опыт электрополировки стали. Авдеева О. И., Воздвиженский Г. С., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, вып. 3, 95—100

Исследована отражательная способность стали марки У8А после электрополировки током (i) 10—90 *а/дм²* при 70 и 90° в р-рах, конц-ии которых отвечают квазибинарному сечению с соотношением компонентов (CrO_3/H_2O) = 1 (I) и сечению с постоянным (исходным) содержанием CrO_3 10 вес.% (II). Показано, что в I максимум полирующей способности при i 90 и 60 *а/дм²* соответствует содержанию 65 вес.% H_3PO_4 (при i 30 и 10 *а/дм²* — несколько большему содержанию), т. е. составу, которому по данным физ.-хим. анализа отвечают характеристич. точки на кривых свойств. В этом же электролите хорошо полируются Al марок А-0, А-00, АД1-М15 (20—90 *а/дм²*), холоднокатанная Cu, α-латунь, нержавеющая сталь и др. В II длительная полировка без дефектов возможна лишь для р-ров, при проработке которых не происходит восстановления Cr^{6+}. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 76620.

А. Чемоданов

17206. Анодные процессы. Часть IV. Анодное образование каломели. Дибс, Айвс, Питман (Anodic processes. Part IV. The anodic generation of calomel. Dibbs H. P., Ives D. J. G., Pittman R. W.), J. Chem. Soc, 1957, Aug., 3370—3377 (англ.)

Исследование пассивации поверхности Hg при анодной поляризации в 0,01—1 н. HCl проводилось методом осциллографич. записи изменения во времени (t) потенциала (E) Hg при i = const. Кривые (E, t) имеют 4 характерные точки, так называемые «предпик», «пик», «минимум» и «горб», потенциалы и отчетливость проявления которых зависят от конц-ии HCl (0,01—1 н.), т-ры (5—45°) и i (0,36—1764 *μма/см²*). Результаты объясняются образованием Hg_2Cl_2 на поверхности Hg, причем принимается возможность протекания следующих р-ций: 1) $Hg \rightarrow Hg_2Cl_2$; 2) $Hg \rightarrow Hg(2+)$; 3) $Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Hg(2+)$; 4) $Hg(2+) \rightarrow$ диффузия. Данные о выходе Hg_2Cl_2 по току, а также о спаде E после выключения тока в различных условиях согласуются с кривыми (E, t). Часть III см. РЖХим, 1955, 1875.

Г. Флорианович

17207. О пассивности железа в кислых растворах. Сухотин А. М., Карташова К. М. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1256—1265 (рез. англ.)

Для объяснения процессов пассивации (П) и активации Fe в кислых р-рах рассмотрены возможные р-ции восстановления окислов Fe, а также исследовано катодное восстановление Fe_3O_4 в 1 н. H_2SO_4. Показано, что Fe_3O_4 начинает восстанавливаться при $E = 0,59$ *в*, т. е. при значении, близком нормальному E р-ции $Fe_3O_4 + 6H^+ + 2e \rightleftarrows FeO + 2Fe^{2+} + 3H_2O$ (1). Кол-во образующихся при этом ионов Fe^{2+} также находится в соответствии с р-цией (1). Сделан вывод о близости в-ва пассивной пленки и Fe_3O_4 (РЖХим, 1957, 7688). Рентгеноструктурный анализ образующихся при П окислов показал наличие FeO, γFe_2O_3 и, по-видимому, $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Полученные данные, а также близость нормального E р-ции (1) к E активации пассивного Fe привели автора к выводу, что задержка E при 0,58 *в* в процессе активации связана с компенсацией анодного растворения Fe р-цией (1). Предполагается, что П Fe протекает по р-ции $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e$.

Г. Флорианович

17208. Влияние галоидных ионов на анодную пассивацию нержавеющей стали. Мориока, Сакияма (不銹鋼の陽極的不働態化に及ぼすハロゲンイオンの影響. 森岡進, 崎山和孝), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan., 1957, 25, № 4, 191—195, E42 (японск.; рез. англ.)

Сопоставлены анодные поляризационные кривые, измеренные на Pt, Fe, Ni, Cr, Mo и нержавеющих сталях (НС): 8Ni—Fe, 12Cr—Fe, 18Cr—Fe, 18Cr—8Ni—Fe и 18Cr—8Ni—2Mo—Fe в 5%-ной H_2SO_4 без добавок и в присутствии NaF, NaCl, NaBr и NaJ, взятых в эквивалентных кол-вах, а также кривые для указанных НС в нейтр. р-рах галогенидов Na и в 1 н. NaOH в присутствии NaCl, NaBr и NaJ. В кислых и нейтр. р-рах анодное растворение пассивных НС в присутствии Cl^- и Br^- наблюдалось при потенциалах E, лежащих ниже E растворения чистого Cr (в виде Cr(6+)), в то время как в щел. р-рах аналогичные эффекты наблюдались только в присутствии J^- и Br^-. Анализ полученных данных с учетом ионных радиусов галоидных ионов (ГИ) и E выделения O_2, F_2, Cl_2, Br_2 и J_2 приводит авторов к выводу, что влияние ГИ на растворение пассивной НС зависит от соотношения между окислительной способностью образующегося элементарного галоида и окислительной способностью кислорода в р-ре.

Г. Флорианович

17209. Об изменении электрохимической активности циркония под действием излучения. Розенфельд И. Л., Оше Е. К., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 143—145

Изучалось влияние потока электронов большой энергии (0,8 *Мэв*) на электрохим. активность Zr-электрода при облучении элементов Zr—Al и Zr—Fe в движущемся электролите (3% NaCl). Непосредственно после начала облучения катода или пары электродов наблюдается резкое увеличение силы тока пары i в 15—20 раз. С прекращением облучения i мгновенно падает до исходного значения. При облучении анода (Al или Fe) эффекта не наблюдается. Изменение электрохим. активности Zr под действием облучения объяснено резким увеличением электропроводности окисной пленки ZrO_2, обладающей полупроводниковыми свойствами. Вычисленная на основе этого предположения зависимость i от интенсивности I электронного излучения при малых I удовлетворительно согласуется с экспериментальной.

И. Киселева

17210. Предварительные исследования по кинетике деполяризации. Агарвал, Сикка (Preliminary studies on depolarisation kinetics. Agarwal H. P.,

Sikka D. R.), Bull. India Sec. Electrochem. Soc., 1957, 6, № 1, 11—15 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 50858) сняты анодные кривые заряжения (при разной силе тока) электродов из гладкой и платинированной Pt в 1 н. H_2SO_4 в присутствии добавок (0,01—0,1 н.) $K_2Cr_2O_7$ и $Fe_2(SO_4)_3$ после предварительной катодной поляризации до различных значений потенциала. Получены данные по влиянию структуры поверхности электрода, площади электрода, величины анодного тока, начального значения потенциала и конц-ии H_2SO_4 (0,01—2 н.) на вид кривых заряжения. И. Зайденман

17211. **Влияние катионов на потенциал поляризации платинового анода и на кислородное перенапряжение. Эрдеи-Груз, Шафарик** (Kationok hatása platina anódok polarizációs potenciáljára, illetve az oxigéntúlfeszültségre. Erdey-Grúz Tibor, Safarik Imre), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 8, 221—229 (венг.; рез. англ.)

Исследовано влияние 1-, 2- и 3-валентных неорганич. катионов на анодный процесс на Pt-электроде в 1—9 н. H_2SO_4. Присутствие катионов вызывает рост поляризации Pt-анода и увеличение наклона прямой (φ, $\lg i$). По величине повышения φ в 1 и 9 н. H_2SO_4 (при i = const) исследованные катионы располагаются в ряд: $K^+ > Al^{3+} > NH_4^+ > Zn^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > Li^+$. На примере иона K показано, что аналогичное действие оказывают катионы на анодный процесс в р-ре H_2SO_4, протекающий на платинированной Pt и на Ni-электроде. При i = const наблюдается линейная зависимость φ от $\lg C_{K^+}$. Сделан вывод, что такое поведение катионов обусловлено их адсорбцией в диффузной части двойного слоя, повышающей энергию активации процесса выделения кислорода. М. Герович

17212. **Электролитическое восстановление нитросоединений до гидразосоединений. IV. Электролитическое приготовление гидразобензола улучшенным методом. Сэкинэ** (芳香族ニトロ化合物よりヒドラゾ化合への物電解に關する研究. 第4報. 新方式によるヒドラゾベンゼン電解製造試驗. 關根太郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 918—921 (японск.)

Изучено электролитич. восстановление нитробензола (I) в гидразобензол (II). При использовании в качестве катода сплава Pb-Zn (0,1 *моль/дм²* Zn) площадью 48 × 31 *см*, в качестве анода — Ni-пластины 34 × 44 *см*, катодной камеры емк. 15 *л*, составе: анодного электролита 10 *л* 20%-ного NaOH, катодного электролита 1,5 *кг* NaOH, 14 *л* воды и 1,5 *л* толуола, 1,5 *кг* I восстанавливается при силе тока 249 *а*, катодной плотности тока 16,7 *а/дм²*, напряжении 9,5 *в*, 90—91° при перемешивании электролита с образованием II, выход 90,2%; одновременно образуются азобензол, выход 4,1%, и анилин, выход 1,3%. Средний выход по току II ~80%. В качестве диафрагмы использована щелочноупорная диафрагма; цементно-асбестовая диафрагма непригодна, так как сильно разъедается щелочью. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 40766. Л. Яновская

17213. **О прямом электролизе морской воды. Миёси** (海水の直接電解について. 三好千八), 化學工業. Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 5, 393—396 (японск.)

На основании литературных и собственных данных автора обсуждены возможности использования электролиза морской воды для промышленного получения NaOH либо непосредственно, либо с предварительным концентрированием NaCl в морской воде с использованием ионообменных смол. Л. Яновская

17214. **Механизм катодного осаждения при электролизе расплавов. Обсуждение сообщений.** (Compte rendu de la XXVIIe semaine de discussions. 3e section. Électrochimie, électrométallurgie. Électrothermie, applications industrielles diverses. Mécanisme des dépôts cathodiques en électrolyse ignée. Discussion des communications.—), Bull. Soc. franç. électriciens, 1957, 7, № 79, 401—406 (франц.)

Обсуждение опубликованных ранее работ (РЖХим, 1957, 44182—44184). В. Л.

17215. **Приготовление и электролиз треххлористого титана. Синха, Уэрнер** (Preparation and electrolysis of titanium trichloride. Sinha H. N., Worner H. K.), Trans. Indian Inst. Metals, 1955—1956, 9, 123—133 (англ.)

Описана лабор. установка для восстановления $TiCl_4$ до $TiCl_3$ очищенным H_2 на нагретой кварцевой поверхности. Производительность установки 2,2—2,3 *г* с 1 *см²* поверхности SiO_2 при 1000°. Полученный $TiCl_3$ растворялся в эвтектич. расплаве LiCl + KCl и подвергался электролизу при 1000—1100°. Выход по току при i = 50 *а/см²* составляет 45—50%. Исследование катодного осадка рентгеноструктурным и микрографич. методами указывает, что порошкообразный осадок Ti по своей чистоте и др. свойствам подобен полученному по способу Кролля. Б. Лепинских

17216. **Изучение электролиза расплава, содержащего Sb_2S_3. Ито, Янагасэ** (Sb_2S_3熔融電解に關する研究. 伊藤尙, 柳ヶ瀨勉), 九州鑛山學會誌, Кюсю кодзан гаккайси, J. Mining Inst. Kyushu, 1957, 25, № 7, 265—268 (японск.; рез. англ.)

Проводился электролиз расплавов Sb_2S_3 в $SbCl_3$, в $PbCl_2$ и в $PbCl_2$ + KCl с растворимым Sb-анодом при 660° и i = 0,1—0,5 *а/см²*. Полученные высокие катодные выхода по току (97—100%) указывают на преимущественно ионную проводимость изученных расплавов. При электролизе жидкого Sb_2S_3 выход по току на катоде мал, что объяснено заметной растворимостью Sb в Sb_2S_3, обусловливающей электронную проводимость расплава. Б. Лепинских

17217. **Применение *н*-галоидорганических соединений в качестве материала катода гальванических элементов. Морхауз, Гликсман** (N-halogen organic compounds as cathode materials for primary batteries. Morehouse C. K., Glicksman R.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 8, 467—473 (англ.)

Изучены электрохим. характеристики ряда *н*-галоидорганич. соединений (кислотные амиды типа RCOHNX, сульфонамиды типа RSO_2NHX, амиды 2-основных к-т типа $(RCO)_2NHX$, нормальные и циклич. производные мочевины и гуанидина) при их катодном восстановлении в разных электролитах. Теоретич. уд. емкость некоторых из этих галоидных соединений выше емкости соответствующих галоидов, а также активных материалов, применяемых в настоящее время в катодах гальванич. элементов (ГЭ). Данные, полученные при разряде постоянным током 0,030 *а/г* в-ва в р-ре 250 *г/л* $MgBr_2 \cdot 6H_2O$, указывают на целесообразность применения циклич. уреидов и производных меламина в катодах ГЭ. Изготовленные в лабор. условиях цилиндрич. ГЭ системы N,N′-дихлордиметилгидантоин — Mg, активируемые р-ром $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ (250 *г/л*) + $Na_2Cr_2O_7$ (1 *г/л*), работали с напряжением > 2,0 *в* в широком интервале нагрузок и отдали уд. емкость 1,1—3,2 *вт-мин/см³* (0,9—2,6 *вт-мин/г*) при разряде до 1,8 *в*. В. Левинсон

17218. **Об усовершенствованном методе измерения полярографических токов. Коцци, Виварелли, Пиккарди** (Beitrag zur Verbesserung der Messung der polarographischen Ströme. Cozzi D., Vivarelli S., Piccardi G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 7, 845—848 (нем.)

Детально изучено влияние периода капания (t) капельного электрода (КЭ) и периода (τ) собственных колебаний гальванометра (Г) на отклонение среднего

полярографич. тока (i (ср.)), измеряемого Г, от истинного значения тока (i (ист.)). Результаты измерения зависимости $\delta i = i$ (ср.) $- i$ (ист.) от t при данном τ согласуются с найденными ранее (Strehlow H., Z. Elektrochem., 1951, 55, 420). Отмечено, что найденная зависимость δi от t позволяет корректировать показания Г. Разработана схема, позволяющая отдельно измерять постоянную и переменную (вызванную периодичностью капания Hg) составляющие тока. Показано, что предложенная электрич. схема позволяет замерять полярографич. ток без осцилляций.

С. Майрановский

17219. Капельный ртутный электрод. Ньюкомб, Бордман (The dropping mercury electrode. Newcombe R. J., Boardman W.), Chemistry and Industry, 1957, N 33, 1120—1121 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 50379) осциллографически регистрировался потенциал (E) ртутной капли (РК) во время ее роста в р-рах, насыщенных N_2. Выведено общее ур-ние, связывающее E с поверхностью РК и временем с начала образования РК (t) : $Et^{1/3} = a + bt^{n+1/3}$. Из опытных данных найдены значения констант a, b и n для малых и больших t.

С. Майрановский

17220. Полярографическое восстановление цианидных комплексов двухвалентного марганца. Секерский, Секерская (Polarograficzna redukcja cyjankowych kompleksów manganu (II). Siekierski Sławomir, Siekierska Ewa K.), Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 399—409 (польск.; рез. англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 12495) исследовалось влияние ионов CN^- на полярографич. восстановление (В) $Mn(2+)$ в р-рах с постоянной ионной силой (1,5 M). В зависимости от условий, кроме волны В простых ионов Mn^{2+}, наблюдались 1, 2 или 3 волны с более положительными $E_{1/2}$: —1, 10; —1.25; —1,33 $в$ (насыщ. к. э.). При конц-ии CN^- выше 1 M проявляется лишь 3-я из этих волн, соответствующая В $[Mn(CN)_6]^{4-}$ до $[Mn(CN)_6]^{5-}$. При гидролизе $[Mn(CN)_6]^{4-}$ появляются остальные волны, соответствующие комплексам (К) с меньшим числом (p) ионов CN^-. К с $p < 4$ восстанавливаются двухэлектронно, а К с $p \geqslant 4$ восстанавливаются одноэлектронно. Выдвигается гипотеза, что при переходе от $p = 3$ к $p = 4$ вместо внешнеорбитальных К образуются внутриорбитальные К со строением d^2sp^3, причем только последние восстанавливаются одноэлектронно.

Z. Grabowski

17221. Влияние поверхностно-активных веществ на полярографические волны. I. Подавление восстановления ионов меди в растворах фосфорной кислоты и этанола, насыщенных неполярными углеводородами. Кемуля, Веронский (Wpływ substancji powierzchniowoaktywnych na fale polarograficzne. I. Tłumienie redukcji jonów miedzi w roztworach kwasu fosforowego i etanolu nasyconych węglowodorami niepolarnymi. Kemula Wiktor, Weroński Emilian), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1275—1284 (польск.; рез. англ.)

Установлено тормозящее влияние бензола (I), циклогексана (II), $н$-гептана (III) и изооктана (IV) в присутствии этанола (V) на полярографич. волны ионов Cu^{2+} (0,005 н.) в 1 н. H_3PO_4. Подавляющее влияние углеводородов возрастает с ростом их конц-ии и уменьшается в ряду I > II > III > IV. Аналогичным образом уменьшается интервал потенциалов действия этих соединений, который расположен по обе стороны от потенциала электрокапиллярного максимума. При наличии небольших конц-ий V (в случае I даже при отсутствии V) в области потенциалов подавления процесса наблюдается нерегулярный ход полярографич. кривой. По мнению авторов, углеводороды адсорбируются на электроде, образуя полимолекулярные скопления в виде линз.

J. Chodkowski

17222. Подавление полярографических диффузионных токов гидроокисями металлов, образующимися во время электродных реакций. Бер, Ходковский (Tłumienie polarograficznych prądów dyfuzyjnych przez wodorotlenki metali powstające podczas reakcji elektrodowych. Behr Barbara, Chodkowski Jerzy), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1301—1303 (польск.; рез. англ.)

Гидроокиси металлов, образующиеся на капельном Hg-электроде, иногда вызывают подавление полярографич. диффузионного тока. Приведен пример: волна кислорода (I) в 0,2 M KCl уменьшается после добавления 0,001 M $CdSO_4$, но после подкисления снова наблюдается нормальный диффузионный ток I. Осциллографич. кривые (i, t) при потенциалах, отвечающих току восстановления I (—0,2 до —0,6 $в$), подтверждают подавление электродного процесса и зависимость этого эффекта от периода капания и от природы аниона.

A. Vincenz

17223. Полярографическое поведение хлор- и цианокомплексов германия. Ивасэ (金屬錯鹽のポーラログラフ的研究. 第1報. ゲルマニウムのクロルおよびシアノ錯鹽のポーラログラフ波について. 岩瀬秋雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 613—617 (японск.)

Ge(4+) образует одну необратимую волну на фоне NH_4Cl, KCl, KBr и KCN. В р-ре Ge(4+) + 0,2 M KCN i_d пропорционален конц-ии Ge(4+) в интервале 0,15—0,92 $ммоль/л$. На основании изучения зависимости i_d и $E_{1/2}$ от конц-ий KCl, KBr и KCN установлено образование комплексных ионов $GeCl_3^{2-}$, $GeBr_6^{2-}$ и $Ge(CN)_6^{2-}$.

Л. Яновская

17224. О природе каталитических токов водорода в полярографии. Майрановский С. Г. Докл. АН СССР, 1957, 114, № 6, 1272—1275

В предположении, что разряд пиридиниевого иона, обусловливающий появление каталитич. волны водорода (КВВ), протекает так же, как и разряд четвертичных N-замещенных пиридиниевых катионов (РЖХим, 1957, 30154), т. е. с обратимой электрохим. стадией (ЭХС), в соответствии со схемой процесса (РЖХим, 1954, 35686) выведено ур-ние КВВ в буферном р-ре, а также соотношения, связывающие $E_{1/2}$ КВВ со скоростями образования электрохимически активного катиона в приэлектродном пространстве и димеризации получаемых после ЭХС свободных радикалов, с конц-ией (C) катализатора в р-ре и с периодом капания Hg-электрода (t). На примере КВВ, вызываемых пиридином в боратных буферных р-рах, показано, что КВВ подчиняется выведенному ур-нию и ее $E_{1/2}$, в соответствии с теорией, изменяется с C и t. Оценены значения констант скоростей р-ций.

С. Майрановский

17225. Катализированное полярографическое восстановление щавелевой кислоты в присутствии солей уранила. Грабовский, Грабовская (Katalizowana redukcja polarograficzna kwasu szczawiowego w obecności soli uranylu. Grabowski Zbigniew Ryszard, Grabowska Anna), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1245—1257 (польск.; рез. англ.)

В р-рах с pH 2 в присутствии ионов UO_2^{2+} (I) $\sim 10^{-4}$ M) щавелевая к-та (II) образует новую полярографич. волну при примерно —1,3 $в$ (насыщ. к. э.), отвечающую 2-электронному процессу восстановления II (вероятно до глиоксалевой к-ты). В присутствии весьма малых конц-ий I (750-кратный

избыток II) предельный ток меньше диффузионного и определяется кинетикой хим. р-ции. Доказано, что необратимому восстановлению подвергаются комплексы $U(C_2O_4)_2$, и приведено эмпирич. кинетич. ур-ние процесса. Описанную волну можно использовать для определения II в области конц-ии 10^{-4}—10^{-2} *M* с точностью ~ 4,5%. J. Chodkowski

17226. Полярографическое восстановление циклопентанона. Ф а л ь к у и (Riduzione polarografica del ciclopentanone. F a l q u i M a r i a T e r e s a), Rend. Seminar. Fac. sci. Univ. Cagliari, 1956, 26, № 3-4, 181—189 (итал.)

Изучено полярографич. поведение циклопентанона (I) в буферных р-рах на фоне $NH_4Cl + NH_4OH$ при pH 10—14 в зависимости от конц-ий NH_4^+ и I, а также от конц-ии воды (5—100%). На основании полученных результатов заключено, что I восстанавливается в форме имина с присоединением двух электронов и двух ионов H^+ с образованием соответствующего амина. i_d возрастает с увеличением конц-ии NH_4^+ и для I в 50%-ном спирте при конц-ии NH_4^+ 15 н. пропорционален конц-ии I в пределах 10^{-5}—10^{-2} *M*. Л. Яновская

17227. Полярографическое восстановление изомерных пиридинальдегидов на капельном ртутном электроде. В о л к е (Polarographic reduction of isomeric pyridine-aldehydes at the dropping mercury electrode. V o l k e J.), Experientia, 1957, 13, № 7, 274—275 (англ.; рез. нем.)

Изомерные пиридинмоноальдегиды (ПА) в нейтр. и щел. средах дают диффузионно-ограниченные полярографич. волны, причем волны 2-ПА и 4-ПА — двухступенчатые (ступени одинаковой высоты), волна 3-ПА — одноступенчатая с $n = 2$. С ростом pH $E_{1/2}$ становится отрицательнее; для 3-ПА $dE_{1/2}/d$pH равно 60 *мв* на pH, для 2-ПА и 4-ПА — 75 *мв* на pH. При pH < 4—5 высоты волн сильно уменьшаются и не зависят от высоты столба Hg. Причиной этого, по мнению автора, является образование электрохимически неактивного гидрата, скорость дегидратации которого лимитирует процесс восстановления в кислой среде. С. Майрановский

17228. Полярографическое восстановление дипиридила. Ф а л ь к у и, С е к к и (Riduzione polarografica del dipiridile. F a l q u i M a r i a T e r e s a, S e c c i M a r i o), Rend. Seminar. Fac. sci. Univ. Cagliari, 1956, 26, № 3-4, 190—196 (итал.)

На фоне буферных р-ров при pH < 4 αα′-дипиридил (I) образует две волны, которым предшествует небольшая предволна. В пределах pH 4—12 I дает две четкие волны. $E_{1/2}$ первой волны изменяется в пределах pH 2—12 от —0,87 до —1,47 *в* (насыщ. к. э.), $E_{1/2}$ второй волны — от —0,99 до —1,66 *в*. Высота волн пропорциональна конц-ии I. Обе волны имеют диффузионный характер и отвечают каждая одноэлектронному процессу восстановления. В конц. к-те I дает одну 2-электронную волну. Обсужден механизм восстановления I. Л. Яновская

17229. Электрохимическое восстановление и полярографическое поведение 1-окси-1,3-дифенилтриазена. К а л ь ц о л а р и, Д о н д а - Ф у р л а н и (Riduzione elettrochimica e comportamento polarografico dell'l-idrossi-1,3-difeniltriazene. C a l z o l a r i C l a u d i o, D o n d a F u r l a n i A n i t a), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 7-8, 862—875 (итал.)

С целью выяснения механизма восстановления 1-окси-1,3-дифенилтриазена (I) изучены спектры поглощения, полярографич. поведение и восстановление при постоянном потенциале. В интервале pH 2,28—10 I характеризуется двумя максимумами: λ 235 *мμ* и λ 348 *мμ*; при дальнейшем увеличении pH появляются два новых максимума, интенсивность двух первых снижается и при pH 13 остаются только два новых максимума: λ 245 *мμ* и λ 393 *мμ*. Вычислен p*K* = 12,18. В 30%-ном изопропаноле на фоне буферных р-ров с 0,2 н. $(CH_3)_4NOH$ в кислой среде I образует одну волну, отвечающую необратимому восстановлению; при pH 0 $E_{1/2} = -0{,}550$ *в*; $dE_{1/2}/d\text{pH} = -72$ *мв*. В щел. среде образуется вторая волна такой же высоты; $dE_{1/2}/d\text{pH} = -36$ *мв*. Высота обеих волн пропорциональна конц-ии I. Путем кулонометрич. анализа показано, что восстановление сопровождается присоединением 6 электронов и приводит к анилину и фенилгидразину (доказаны хим. путем и спектроскопически). Обсужден механизм восстановления. Л. Яновская

См. также: Электроосаждение металлов 16881, 16931, 18587, 18597, 18599, 18604. Коррозия 18283—18285, 18289, 18297, 18302, 18349. Полярография 17518, 17608, 17611, 17620, 17647, 17668, 18972. Хим. источники тока 18582, 18584, 18611, 18612. Электропроводность 16918, 17040, 17052, 17165, 17282, 17562. Методика электрохим. измерений 17049, 17343, 17515, 17519, 17545, 17556, 17589. Электрохимия расплавов 17025

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

17230. Применение метода радиоактивных индикаторов к изучению состояния поверхности и поверхностных реакций металлов. Х а й с и н с к и й (Applications of radioactive methods to the study of surface states and surface reactions of metals. H a i s s i n s k y M.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 98—112. Discuss., 112 (англ.)

Обзор. Библ. 67 назв. И. Слоним

17231. Применение авторадиографии для исследования поверхностных явлений. В е р к е р к (Autoradiography in the study of surface phenomena. V e r k e r k B.), Nucleonics, 1956, 14, № 7, 60—64 (англ.)

Описано получение авторадиографов с поверхности металлич. образцов методом плавающей эмульсии (Э). В случае высокоактивных изотопов с малым временем жизни (при небольших экспозициях) прочный контакт Э с образцом достигается быстрой сушкой в струе теплого воздуха. Во избежание артефактов образец предварительно покрывают тонкой (~1 μ) пленкой формвара. После экспонирования эмульсионный слой расправляют на воде и вылавливают на покровное стекло с желатиновым подслоем. Для получения хорошего разрешения небходимо, чтобы радиоактивным был лишь очень тонкий слой на поверхности образца; это достигается обменом между металлом и его радиоактивными ионами в р-ре. Для исследования адсорбции Cl_2 на Al_2O_3 использованы изотопы Cl^{34} и Cl^{38}. Для ускорения адсорбции на Al-пластинку, покрытую слоем Al_2O_3 и помещенную в р-р ионов Cl^- или ClO_4^-, подается положительный потенциал. Физ. адсорбция Cl_2 протекает почти равномерно на обширных участках поверхности, а хим. адсорбция — отдельными маленькими пятнами преимущественно по границам зерен и трещинам. Э. Нагаев

17232. Свойства твердых поверхностей. К у б о (固體表面の諸性質. 久保輝一郎), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan., 1957, 65, № 734, C38—C41 (японск.)

17233. Исследование адгезионных явлений при креплении резины к металлу клеем лейконат. Медведева А. М., Дерягин Б. В., Жеребков С. К., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 412—420 (рез. англ.)

Изучено влияние наполнителей, входящих в состав резины, на крепление этой резины к металлу посредством клея лейконат в процессе вулканизации. На стальные пластинки наносили слой лейконата (20%-ного р-ра триизоцианата трифенилметана в дихлорэтане) и затем резиновую заготовку и вулканизировали в пресс-форме. Уд. работу отслаивания определяли описанным ранее методом (Дерягин Б. В., Кротова Н. А. Адгезия. Изд. АН СССР, 1949). Наибольшая прочность крепления достигается при одинаковой интенсивности взаимодействия клеевой пленки с резиной и с металлом. Ненаполненные резины на основе наирита, натурального, бутадиеннитрильного и бутадиенстирольного каучуков хорошо крепятся к металлу; при разрыве большая часть клея остается на металле, так как адгезия клеевой пленки к металлу несколько больше, чем к резине. Введение активного наполнителя типа канальной сажи сильно увеличивает прочность сцепления резины с пленкой из-за взаимодействия клея с группами, имеющимися на поверхности сажи и содержащими активный водород. При разрыве пленка клея переходит на резину, общая прочность склейки уменьшается. Взаимодействие лейконата с сажей идет при 120° с кажущейся энергией активации 8900 *кал/моль*. Неактивный наполнитель типа термич. сажи мало влияет на процессы, происходящие на границе клей — резина. Обработка поверхности металла пескоструйным аппаратом увеличивает истинную площадь в 1,5—2 раза; в то же время прочность крепления возрастает в 20—200 раз, что авторы объясняют увеличением заряда двойного слоя на границе металл — клей. И. Слоним

17234. Липкость жидких клеев. Байкерман (The tackiness of liquid adhesives. Bikerman J. J.), Trans. Soc. Rheology, 1957, 1, 3—14 (англ.)

Липкость клея, находящегося в жидком состоянии, объясняется не силами мол. адгезии, а тем, что при разделении двух поверхностей в тонком слое жидкости между ними возникает направленное к центру течение, вызываемое разностью давлений в центре и на периферии. В случае, когда жидкий клей ведет себя как ньютоновская жидкость, должно соблюдаться ур-ние Стефана $ft = 3\eta r^2/4\delta^2$ (1), где f — сила, необходимая для того, чтобы в течение времени t раздвинуть на значительное расстояние 2 круглые пластинки радиуса r, первоначально разделенные слоем жидкости толщиной δ с вязкостью η. Сконструирован прибор для проверки ур-ния (1), представляющий собой диск диам. 5 *см*, расположенный на расстоянии ~ 5 μ от второго металлич. диска большего диаметра. Между дисками помещают каплю жидкости, прижимают их друг к другу, а затем измеряют время разрыва при различной нагрузке. Проделаны опыты с дисками из меди, нержавеющей стали и никеля, в качестве жидкости брали вакуумное масло с $\eta = 7{,}4$ и парафиновое масло с $\eta = 1{,}47$ *пуаз*. Показано, что в согласии с (1) величина ft не зависит от f и материала диска и меняется с т-рой так же, как η. Рассчитанные по (1) величины δ совпадают с определенным по электрич. емкости конденсатора, образуемого дисками. Величина ft значительно уменьшается, если жидкость плохо смачивает поверхность или при наличии шероховатостей на поверхности. В первом приближении ft обратно пропорционально высоте шероховатостей. И. Слоним

17235. Влияние ориентированных мономолекулярных слоев на адгезию. Патрик, Дод, Вон (Effect of oriented monomolecular layers on adhesion — a progress report. Patrick R. L., Doede C. M., Vaughan W. A., Jr), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1036—1039 (англ.)

С целью изучения адгезии между полимерами и сталью испытан метод, при котором на поверхность металла наносят монослой мономера и сверх него — слой полиметилметакрилата. Затем полимеризуют мономер действием УФ- или γ-лучей. Склеенный таким образом образец помещают в ультрацентрифугу и определяют напряжение при разрыве. После разрыва измеряют толщину оставшегося на металле слоя эллипсометром. Проделаны опыты с монослоями акриловой к-ты, акрилонитрила, метилакрилата и метилметакрилата. Однако ни в одном случае не наблюдалось разрыва металлорганич. связей и удаления монослоя, т. е. фактически метод дает величину когезионной, а не адгезионной прочности. И. Слоним

17236. Адсорбция на платине и смачиваемость монослоев октадецильных производных, фторированных в конце углеводородной цепи. Шафрин, Зисман (The adsorption on platinum and wettability of monolayers of terminally fluorinated octadecyl derivatives. Shafrin E. G., Zisman W. A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1046—1053 (англ.)

Изучена адсорбция на Pt из р-ров в органич. р-рителях и в воде ω,ω,ω-трифтороктадециламина (I) и ω,ω,ω-трифторстеариновой к-ты (II), а также для сравнения *н*-октадециламина (III) и стеариновой к-ты (IV). Адсорбция I из р-ров в декане, гексадекане или дициклогексане идет медленно, особенно при малой конц-ии р-ров; конденсированный монослой (МС) образуется лишь через 5—24 часа, что связано, по-видимому, с ассоциацией молекул I в р-ре и со стерич. препятствиями. III адсорбируется за 15—60 мин., при адсорбции II и IV равновесие достигается за 10 мин. Измерен краевой угол Θ для ряда жидкостей на МС. Для *н*-алканов Θ на МС фторированных производных (I и II) больше, чем на III и IV. В ряду алканов Θ линейно возрастает с уменьшением поверхностного натяжения σ; крит. значение σ, соответствующее cos Θ = 1, на МС I, II, III, IV равно соответственно 20,0; 18,4; 21,5; 21,0 *дн/см*. Смачиваемость йодистым метилом, тетрахлордифенилом, трикрезилфосфатом, *трет*-бутилнафталином и *бис*-(2 этилгексил)-себацатом одинакова для МС фторированных и соответствующих не содержащих F соединений. Для воды, формамида, тиодигликоля, октилового спирта и других жидкостей, способных давать водородные связи с F, Θ на МС II меньше, чем на IV. Электронографич. методом показано, что в МС IV молекулы перпендикулярны поверхности, а в МС II — наклонены под углом 70°—90°. При адсорбции из водн. р-ров I дает гидрофобные, а II — гидрофильные соли. Вследствие большого диполя CF_3—CH_2-группы увеличение гидрофобности МС при введении CF_3 значительно меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из свойств МС перфторалкановых к-т. См. также РЖХим, 1954, 35706; 1955, 39834. И. Слоним

17237. Физические свойства монослоев, адсорбированных на поверхности раздела твердое тело — воздух. I. Трение и смачиваемость алифатических полярных соединений и влияние галогенирования. II. Механическая стойкость алифатических полярных соединений и влияние галогенирования. Левин, Зисман (Physical properties of monolayers adsorbed at the solid — air interface. I. Friction and wettability of aliphatic polar compounds and effect of halogenation. II. Mechanical durability of aliphatic polar compounds and effect of halogenation.

Levine O., Zisman W. A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1068—1077; № 9, 1188—1196 (англ.)

I. На поверхности раздела стекло — воздух адсорбируются конденсированные монослои (МС) полярных алифатич. соединений. Такие МС получены при вынимании стеклянной пластинки из р-ра или из расплава и методом конденсации пара. Для определения ориентации и упаковки молекул в МС измерен контактный угол Θ метилйодида на МС и измерена сила трения при различной нагрузке при скольжении по МС на стекле шарика из нержавеющей стали с постоянной скоростью 0,01 *см/сек.* Во всех случаях график зависимости силы трения от нагрузки представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Построены диаграммы зависимости кинетич. коэф. трения (μ) и максим. контактного угла (Θ_m) от числа атомов С в главной цепи соединения (*N*). Изучены гомологич. ряды жирных к-т, спиртов, первичных аминов, четвертичных аммониевых галогенидов, перфторалкановых к-т и полимеров тетрафторэтилена, а также некоторые хлорированные и бромированные к-ты. Графики в координатах (μ, *N*) и (Θ_m, *N*) для каждого гомологич. ряда состоят из двух прямых линий; прямая, соответствующая $N > 14$, горизонтальна. Трение и смачиваемость не зависят от метода получения конденсированного адсорбционного МС. Асимптотич. минимум на кривой (μ, *N*) соответствует асимптотич. максимуму кривой (Θ_m, *N*). При $N = 14$ и т-ре 25° в большей части гомологич. рядов происходит переход от жидко-конденсированных МС к твердым. По-видимому, способность алифатич. соединений адсорбироваться в виде твердых МС зависит от межмолекулярной кохезионной энергии между парафиновыми цепями. Переход от твердых к жидко-конденсированным МС происходит при тем меньших *N*, чем больше энергия адгезии полярных групп к стеклянной подкладке. Введение в цепь галоидов меняет геометрич. соотношения в МС и изменяет величину μ; на межмолекулярную когезию и μ влияет природа галоида и его положение в цепи.

II. Измерена механич. устойчивость МС методом, заключающимся в многократном движении по МС стального шарика. По графику зависимости μ от числа проходов ν шарика по одной и той же линии на МС определена величина $d\mu/d\nu$, характеризующая скорость износа или повреждения МС. Изучены МС алифатич. аминосоединений, жирных к-т, перфторалкановых к-т, полимеров тетрафторэтилена и хлорированных и ω-бромированных алкановых к-т, а также смешанные МС неполярных р-рителей и первичных аминов и жирных к-т. Полученные результаты подтверждают выводы части I. В гомологич. ряду жирных к-т МС соединений с $8 \leqslant N \leqslant 12$, $13 \leqslant N \leqslant 155$, $N \geqslant 16$ находятся соответственно, в жидком, твердо-пластич. и твердо-кристаллич. состоянии. МС перфторалкановых к-т и полимеров тетрафторэтилена с $N \geqslant 12$ твердо-пластичны и твердо-кристалличны. Плотная упаковка и твердая кристаллоподобная структура некоторых МС позволяет им выдерживать многократное движение шарика под нагрузкой 9 *кг* без заметного изменения μ или образования видимых царапин. Изучение связи между составом и строением МС и их фрикционными свойствами позволяет сформулировать требования к смазочным материалам. Даже в присутствии твердого МС всегда имеется контакт между стеклом и металлом. Твердая граничная смазка уменьшает площадь соприкосновения между неровностями поверхности трущихся тел и уменьшает трение и износ. Изучение стойкости МС позволяет отличить чистые МС от смешанных, содержащих молекулы р-рителя. Смешанные МС образуются при вынимании стеклянной пластинки из р-ра лишь в том случае, когда и р-ритель и полярное растворенное в-во имеют парафиновую цепь и когда время контакта недостаточно для установления адсорбционного равновесия. Смешанные МС находятся в переходном или, возможно, в метастабильном состоянии. Важным фактором при механич. разрушении физ. адсорбированной пленки является истощение граничного смазывающего слоя при адсорбции — десорбции на трущем теле; в присутствии избытка смазки МС восстанавливается. И. Слоним

17238. Поверхностноактивные вещества в производстве удобрений. Фокс, Джексон (Surfactants in fertilizers. Fox E. J., Jackson W. A.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 8, 578—586 (англ.)

При измерении поверхностного натяжения σ водн. р-ров поверхностноактивных в-в (ПАВ) методами капиллярного поднятия или взвешивания капель происходит адсорбция ПАВ на стенках прибора, что является источником ошибок. Предложено видоизменение метода взвешивания капель, при котором скорость истечения лимитируется не течением р-ра через капилляр, а скоростью подачи воздуха в резервуар, и отношение поверхности к объему резервуара уменьшено, что уменьшает адсорбцию. Разработан метод определения σ по объему пузырьков, образующихся при вдувании воздуха с постоянной скоростью в р-р через трубку из нержавеющей стали со скошенным под 45° концом. С помощью измерений σ определена адсорбция ряда ПАВ на фосфоритах и других минералах. Показано, что анионные ПАВ адсорбируются преимущественно на кислых поверхностях, напр. на кварцевом песке и стекле, а катионные ПАВ — на основных поверхностях, напр. известняке и фосфоритах. В обоих случаях поверхность становится гидрофильной. При адсорбции анионных ПАВ на основных поверхностях и катионных — на кислых, поверхность делается гидрофобной. Изменение смачиваемости поверхности минерала, заряда и поверхностного потенциала при адсорбции ПАВ позволяет использовать их в качестве флотоагентов при отделении фосфоритных руд от пустой породы. И. Слоним

17239. Монослои дицетиловых эфиров фумаровой и малеиновой кислот и их взаимодействие с бромом и йодом. Шерешевский (Monolayers of the dicetyl fumarate and dicetyl maleate, and their interaction with bromine and iodine. Shereshefsky J. L.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1053—1058 (англ.)

На примере дицетилфумарата (I) и -малеината (II) изучено влияние стереохим. конфигурации на физ. и хим. свойства монослоев (МС). На поверхностных весах Ленгмюра сняты изотермы сжатия МС I и II на водн. р-рах; с помощью Po-электрода измерен поверхностный потенциал ΔV; рассчитаны предельные площади на молекулу в МС и величины вертикальных компонентов кажущихся дипольных моментов μ. I образует на разб. р-рах HCl или H_2SO_4 два типа МС — одинарный с малым ΔV (порядка 150 *мв*), μ порядка 80 *mD* и предельной площадью на молекулу 47 A^2, и двойной с предельной площадью 25—26 A^2, $\Delta V = 200$—400 *мв* и μ порядка 200 *мД*. Для МС II на 0,01 н. HCl предельная площадь 38,8 A^2 и $\mu = 1010$ *мD*. Прибавление к р-ру Br_2 или J_2 несколько увеличивает ΔV МС I и сильно уменьшает ΔV МС II. Большая величина ΔV МС II и значительное уменьшение ΔV в присутствии галоидов объясняются наличием поверхности раздела с большой полярностью. Молекулы Br_2 или J_2, адсорбируясь на этой поверх-

ности, сильно поляризуются и уменьшают μ МС. Обсуждаются возможные структуры МС I и II.

И. Слоним

17240. Измерение адсорбции меченного тритием додецилсульфата натрия на поверхности раствора с помощью проточного пропорционального счетчика и газа с высокой влажностью. Нильссон (The adsorption of tritiated sodium dodecyl sulfate at the solution surface measured with a windowless, high humidity gas, flow proportional counter. Nilsson Gösta), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1135—1142 (англ.)

Наиболее подходящим радиоактивным индикатором для измерения поверхностного избытка Г растворенного в-ва, по мнению автора, является тритий, так как вследствие малой энергии его β-излучения измерению не мешают частицы из глубины р-ра. Сконструирован счетчик для измерения активности поверхности р-ра, представляющий собой камеру из нержавеющей стали с W-петлей, расположенную над р-ром. Счетчик не имеет окна, его объем снизу ограничен поверхностью р-ра. Между р-ром и петлей прилагают нужное напряжение, через счетчик пропускают пропан, увлажненный до относительной влажности 68% для уменьшения испарения. Каталитич. гидрированием 2-додецен-1-ола водородно-тритиевой смесью получен меченый 1-додеканол (I), а из последнего р-цией с хлорсульфоновой к-той — меченый додецилсульфат Na (II). Сняты изотермы адсорбции II на поверхности воды и фосфатного буфера pH 6,5 в присутствии 0,1 *M* NaCl при конц-ии II $C \leqslant 15 \cdot 10^{-3}$ *M*. При $C = 2 \cdot 10^{-3}$ *M* $\Gamma = 5 \cdot 10^{-10}$ *моль/см²*, что соответствует образованию монослоя с площадью 33 А² на молекулу II. По-видимому, мицеллообразование начинается при $C = 6 \cdot 10^{-3}$ *M*, т. е. несколько ниже крит. конц-ии мицеллообразования III, определенной другими методами. I и особенно тетрадецилсульфат Na вытесняют II с поверхности. Если II содержит примесь 1 мол.% I при $C = 1 \cdot 10^{-3}$ *M*, образуется смешанный слой, содержащий 50% I, более поверхностноактивного, чем II.

И. Слоним

17241. Некоторые вопросы теории адсорбции. Киселев А. В., Вестн. АН СССР, 1957, № 10, 43—53 Обзор. Библ. 27 назв.

Н. Ф.

17242. Кинетика адсорбции. II. Природа адсорбционной связи. Хигути, Ри, Эйринг (Adsorption kinetics. II. Nature of the adsorption bond. Higuchi Izumi, Ree Taikyue, Eyring Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, N 6, 1330—1337 (англ.)

Если предположить, что поверхностный хемосорбционный комплекс М — А адсорбата А на адсорбенте М аналогичен двухатомной молекуле, то справедливо соотношение $1/C_i^2 = 1 + (E - H_i)/(E - H_c)$, где C_i^2 — доля ионной связи в общей адсорбционной связи М — А, E — энергия связи М — А, H_i и H_c — энергии чисто ионной и чисто ковалентной связей соответственно. Так как H_i и H_c можно вычислить по полуэмпирич. ф-лам, а C_i^2 по ф-ле $\mu' = C_i^2 e r_{MA}$, где μ' и r_{MA} — дипольный момент и длина связи М — А, то из этих ур-ний можно рассчитать E и, следовательно, теплоту ΔH_0 десорбции при очень малой степени покрытия поверхности адсорбента. Установлено удовлетворительное согласие вычисленных и эксперим. значений ΔH_0 для систем Ba — W и Sr — W и двухатомных газов (H_2, O_2, N_2, CO) на металлах (W, Ni, Fe, Ta, Rh, Cr, Cu, Pt); исключение составляет система O_2 — Ni, по-видимому, вследствие одновременного с хемосорбцией окисления Ni. Сделаны выводы: 1) адсорбционная связь в системах Cs — W и Na — W (часть I, РЖХим, 1956, 46580) чисто ионная; 2) в системах Ba — W и Sr — W связь преимущественно ионная (C_i^2 равна 0,97 и 0,67 соответственно); 3) у газов на металлах связь в основном ковалентная ($0{,}02 < C_i^2 < 0{,}09$). Показано, что скорость десорбции Ba, Sr и O_2 с поверхности W хорошо описывается кинетич. ур-нием Беккера — Зельдовича (часть I), причем теплота активации десорбции и теплота де(ад)сорбции убывают с ростом степени покрытия, что объяснено действием поля адсорбционного слоя на десорбирующийся атом.

З. В.

17243. Теплоты адсорбции гелия и неона на графитированной саже. Грейсон, Астон (The heats of adsorption of helium and neon on graphitized carbon black. Greyson J., Aston J. G.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 610—613 (англ.)

Измеренные в специально сконструированном адиабатич. калориметре парц. молярные теплоты *q* адсорбции He при 17,3° K и Ne при 29° K на графитизированной при 2700° термич. саже (I) удовлетворительно согласуются с изостерич. *q*, вычисленными из изотерм адсорбции He на I при 19,0 и 20,3° K и Ne на I при 28 и 30° K. Величины *q* с ростом степени покрытия θ вначале слегка уменьшаются, затем плавно увеличиваются до максимума, после чего резко убывают до значения теплоты конденсации I.

З. Высоцкий

17244. Теоретическая интерпретация теплот адсорбции на однородной поверхности. Влияние латерального взаимодействия и границ между зернами. Астон, Грейсон (Theory of heats of adsorption on a uniform surface. Effect of lateral interaction and grain boundaries. Aston J. G., Greyson J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 613—616 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим, 1956, 35548) методом вычислены кривые (*q*, θ) при адсорбции He и Ne на графитизированной при 2700° саже (ГС) с размерами кристаллитов ~200 А; в вычислениях предполагалось, что энергия адсорбции на ребрах кристаллитов в 2 раза больше, чем на их плоских поверхностях. Показано, что влияние адсорбции на более активных реберных центрах слишком мало, чтобы его можно было измерить с достаточной точностью, т. е. поверхность ГС весьма однородна. Определенные по эксперим. кривым (*q*, θ) энергии латерального взаимодействия для Ne, Ar и Kr совместно с потенциальными кривыми Леннард-Джонса для этих в-в показывают, что адсорбция на ГС осуществляется в виде островков, в каждом из которых пленка адсорбата находится в сжатом состоянии.

З. Высоцкий

17245. Влияние адсорбционного монослоя на выбивание электронов из металлов ионами. Хагструм (Effect of monolayer adsorption on the ejection of electrons from metals by ions. Hagstrum Homer D.), Phys. Rev., 1956, 104, № 6, 1516—1527 (англ.)

Описан усовершенствованный (РЖХим, 1955, 52334) прибор для изучения выбивания электронов из металлов положительными ионами инертных газов при мономолекулярной адсорбции посторонних газов на металлах. Изучено влияние адсорбции N_2 (главным образом), CO и H_2 на поверхности W на выбивание электронов ионами He^+, Ne^+ (оба с кинетич. энергией 100—200 *эв*), Ar^+ (32 *эв*), Kr^+ (28 *эв*) и Xe^+ (22 *эв*). Показано, что во всех случаях коэф. выбивания γ_i по мере заполнения монослоя уменьшается и при $\theta = 1$ $\gamma_i = \text{const}$, причем доля выбитых электронов с большими энергиями резко уменьшается. Быстрым прогревом до 2000—2300° K поверхность W можно полностью очистить от N_2 и CO, но в случае H_2 это не удается: поверхность W сразу же после прогрева и охлаждения оказывается на 75% покрытой H_2; эта аномалия объяснена усиленным растворением H_2 в объеме W при быстром прогреве и обратной миграцией H_2 на поверхность при охлаждении.

Сделаны выводы: 1) влияние адсорбции газов в монослое на γ_i и на распределение энергии электронов не может быть объяснено только изменением работы выхода при адсорбции; 2) значительная часть электронов, испускаемых с поверхности W, покрытой слоем посторонних атомов, выбивается положительными ионами с повышенной энергией не по механизму Оже, а каким-то иным способом. З. Высоцкий

17246. **Напряжения и деформации в системах адсорбент — адсорбат. IV. Уменьшение объема активированного угля при адсорбции газов и паров при малых начальных давлениях. Лакханпал, Флад** (Stresses and strains in adsorbate — adsorbent systems. IV. Contractions of activated carbon on adsorption or gases and vapors at low initial pressures. Lakhanpal M. L., Flood E. A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 887—899 (англ.)

Изучено изменение геометрич. размеров стержней из активированного угля при адсорбции этана, *н*-пропана, *н*-бутана, *н*-пентана, 2,2-диметилпропана, CCl_4 и CH_3OH. Показано, что при малых относительных давлениях паров (p/p_0 порядка 10^{-3}) происходит сжатие адсорбента: укорочение стержней длиной 103 *мм* диам. 1,69 *мм* достигает 0,04% от исходной длины. При дальнейшей адсорбции длина стержня увеличивается и превышает исходную из-за набухания адсорбента. Сокращение размеров адсорбента при малых p/p_0 авторы объясняют образованием мостиков вследствие одновременного притяжения одной и той же молекулы адсорбированного в-ва к двум соседним центрам на поверхности или к двум противоположным стенкам поры угля. Часть II см. РЖХим, 1958, 7336. И. Слоним

17247. **Структура поверхности активированных углей и адсорбция из жидкой фазы. I. Определение удельной поверхности угля по адсорбции йода и метиленовой голубой для характеристики технических обесцвечивающих углей. II. Влияние угля-сырца на скорость возрастания удельной поверхности угля в процессе активирования. Выражение для скорости активирования, выведенное из опытов по адсорбции йода и метиленовой голубой. III. Механизм адсорбции карамели из водных растворов на технических активированных углях. Такидзава** (活性炭の表面構造と液相收着. 第一報. 脱色精製劑としての工業的評價とヨウ素, メチレンブルー收着から求めた表面積との關係. 第二報. 附活反應によつて生ずる内部表面變化に及ぼす原料炭の影響——ヨウ素, メチレンブルー吸着に基づく表示法. 第三報. 市販活性炭によるカラメルの吸着機構. 瀧澤正男), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1956, 32, № 3, 70—76, 77—81; № 5, 168—190 (японск.)

17248. **Диффузия, проникновение и сорбция паров и газов в полимерах. Яно** (高分子固體內の氣體の擴散, 透過, 收着. 矢野泰), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 773—779 (японск.)

17249. **Применение модели с плоско-параллельными стенками пор для расчета распределения пор по размерам. Иннес** (Use of a parallel plate model in calculation of pore size distribution. Innes W. B.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1069—1073 (англ.)

Предложен быстрый (~1 часа) метод вычисления распределения размеров пор по радиусам из изотермы сорбции паров (предпочтительнее десорбционная ветвь), основанный на замене реальной капиллярной системы адсорбента эквивалентной системой параллельных пластинок с переменным расстоянием между ними. Метод проверен на ряде промышленных алюмосиликатных катализаторов крекинга и дает примерно такие же результаты, как метод Барретта — Джойнера — Халенда, основанный на модели с цилиндрич. порами. Уд. поверхность *S*, вычисленная по предлагаемому методу, хорошо согласуется с *S* по БЭТ. З. Высоцкий

17250. **Адсорбция *н*-нонадекановой кислоты на механически активированных поверхностях металлов. Смит, Мак-Гилл** (The adsorption of *n*-nonadecanoic acid on mechanically activated metal surfaces. Smith Hilton A., McGill Robert M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1025—1036 (англ.)

Р-цией *н*-октадецилмагнийбромида с $C^{14}O_2$ синтезирована *н*-нонадекановая к-та (I), меченная C^{14}. Изучена адсорбция I на свежей поверхности, получаемой при строгании металлов, погруженных в разб. р-р I в циклогексане (II). На поверхности Mg, Al, Ni, Pb и Cu быстро образуется мономолекулярный слой (МС) I, и адсорбция прекращается. На поверхности Au, Ag и Pt адсорбция соответствует 93, 61 и 26% сплошного МС. Если поверхность металла получена под слоем чистого II, выдержана некоторое время и затем приведена в соприкосновение с р-ром I, адсорбируемое кол-во I меньше. Уменьшение адсорбционной способности со временем старения происходит примерно с той же скоростью, что и уменьшение эффекта Крамера (ЭК) (РЖХим, 1954, 42791; 1956, 15100). ЭК проявляется в способности свежей поверхности металла к эмиссии электронов при комнатной т-ре; уменьшение ЭК со временем изучено авторами по действию поверхности металла на фотопластинки. Авторы считают, что при адсорбции I на металлах благодаря активирующему действию ЭК происходит хим. р-ция образования мыл. В обычных условиях образование мыл из металла и I термодинамически невыгодно; при адсорбции на свежей поверхности недостающую энергию дают электроны, образующиеся благодаря ЭК. Получающиеся на поверхности металлов мыла могут десорбироваться чистым II, при этом в р-р переходит эквивалентное кол-во иона металла и I. Скорости десорбции различных мыл пропорциональны их растворимостям в II: при 25° для нонадеканоатов Cu(2+), Pb(2+) и Ag(1+) растворимость равна соответственно $10{,}5 \cdot 10^{-8}$; $2{,}1 \cdot 10^{-7}$; $1{,}90 \cdot 10^{-8}$ *г/мл*. МС экранирует хемосорбционные центры и дальнейшая адсорбция не идет. Ag, Au и Pt адсорбируют I меньше, чем менее благородные металлы, так как энергия электронов ЭК у них недостаточна. И. Слоним

17251. **Сорбция одноосновного кислотного красителя на волокнах найлона-6. Нисио** (Sorption of monobasic dye-acid by nylon-6 fibre. Nishio Minoru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 4, 363—367 (англ.)

Изучена сорбция двух чистых кислотных красителей на поверхности волокон найлона-6 (поликапрамида) в интервале 7 > pH > 2. На основании данных о конц-ии красителя в волокне и в р-ре и о pH р-ра определена доля заполненных сорбционных центров и отсюда вычислены изменения свободной энергии красителей при сорбции в виде протона и аниона. Сорбционные изотермы имеют S-образную форму. С уменьшением pH сорбция стремится к постоянной величине, соответствующей насыщению конечных аминогрупп. По мнению авторов, H^+-ионы сорбируются на карбоксильных группах, а анионы — на положительно заряженных конечных аминогруппах волокна. Однако сильное увеличение сорбции указывает на сорбцию на центральных амидогруппах полимера. Энергетич. данные авторов для найлона-6 совпадают с данными, полученными другими авторами для найлона-66. Т. Крмоян

17252. **Комплексообразовательная способность органических веществ почвы. Хаймс, Барбер** (Chelating ability of soil organic matter. Hime's Frank L., Barber Stanley A.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 4, 368—373 (англ.)

С помощью радиоизотопа Zn^{65} определялась сорбция Zn^{2+} образцами болотной почвы. Часть Zn^{2+} сорбируется обратимо по ионообменному механизму и может быть отмыта р-ром KCl, другая часть связывается необратимо, образуя координационные связи с компонентами почвы. На основе определений кол-ва координационно-связанного Zn^{2+} в зависимости от конц-ий Zn^{2+} и KCl в равновесном р-ре и от pH, методом последовательных приближений выведено эмпирич. ур-ние, связывающее сорбцию Zn^{2+} с указанными переменными. Установлено, что Zn^{2+} образует комплексы с органич. компонентами почвы, поскольку окисление последних подавляет необратимую сорбцию Zn^{2+}, а извлечение из почвы гидросиликатов не оказывает на нее заметного действия. Выделенная из почвы гуминовая фракция (11% суммы органич. в-в почвы) связывает 59% Zn^{2+}, а фульвиновая фракция (4%) — 12% Zn^{2+}. Метилирование органич. компонентов диметилсульфатом или диазометаном подавляет комплексообразование. Двумя независимыми методами определена константа устойчивости комплекса Zn^{2+} с почвой, лежащая в пределах 5,2—10,4.

В. Анохин

17253. Влияние pH на поглощение почвой радиоактивных изотопов из растворов. Родс (The effect of pH on the uptake of radioactive isotopes from solution by a soil. Rhodes D. W.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 4, 389—392 (англ.)

В связи с задачей обезвреживания отходов атомной пром-сти исследовано поглощение Pu^{239} и продуктов расщепления U образцами известковых подпочв в зависимости от pH р-ра. Поглощение Cs^{137} не зависит заметно от pH в пределах pH 4—10. Максимум сорбции Sr^{90} наблюдается при pH ~ 10 и быстро уменьшается со снижением pH · Pu^{239}, Ce^{144}, Zr^{95}-Nb^{95}, Y^{91} и Ru^{106} имеют максимумы поглощения при pH 4 и 8. Выше pH 8 наблюдается область пониженной сорбции большинства многовалентных катионов радиоизотопов. Добавка больших кол-в солей Na^+ к р-рам подавляет сорбцию как Cs^{137}, так и Sr^{90}. Добавки небольших кол-в фосфатов устраняют мешающее действие Na^+ на сорбцию Sr^{90}, но не оказывают заметного воздействия на сорбцию Cs^{137}.

В. Анохин

17254. Теория градиентного элюирования. Фрейлинг (Gradient elution theory. Freiling Edward C.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 543—548 (англ.)

Теория вымывания катионов из ионообменника (И) в хроматографич. колонке (К) (РЖХим, 1956, 15775) распространена на случай непрерывного изменения конц-ии вымывающего р-рителя (градиентное элюирование). Ур-ние положения пиков вдоль К идентично полученному ранее. Если растворенное в-во распределено в К по кривой Гаусса, то ур-ние формы пика $t^2 = [\int_{F_f}^{F} dF/c]^2 [\int_0^F (1+c)\,dF/Pc^2]^{-1}$ (t — параметр распределения Гаусса; F — общий объем р-рителя, прошедшего через К, в единицах свободного объема К; F_f — значение F в точке, соответствующей пику вымываемого катиона (ВК); P — число тарелок во всей К; C — равновесное отношение кол-ва ВК в И и в жидкой фазе в данной тарелке). Для проверки теории из смолы дауэкс-50 в H^+-форме вымывались Na^{22} и Cs^{137}, р-ритель 1—5 M HCl, скорость потока 1 капля в 15—100 сек. Расхождения опытных данных с результатами расчетов по теоретич. ф-лам $\leqslant 3{,}2\%$, причем совпадение лучше для головных, чем для хвостовых фракций ВК.

В. Любимов

17255. Теория градиентного элюирования на ионитах. Шваб, Риман, Воган (Theory of gradient elution through ion exchangers. Schwab Helmut, Rieman William, III, Vaughan Philip A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1357—1361 (англ.)

Описана аппаратура для создания потока элюирующего р-ра с конц-ией, изменяющейся по экспоненциальному или по линейному закону, разбавлением запасного р-ра в промежуточной смесительной камере. На основании «тарелочной» теории хроматографии (РЖХим, 1954, 49580) выведены ур-ния, связывающие объем протекшего р-ра до выхода максимума полосы с константой равновесия обмена рассматриваемого иона с ионом-вытеснителем, с объемом смесительной камеры и конц-ией запасного р-ра, массой ионита и его обменной емкостью. Ур-ния выведены для обеих указанных форм градиента конц-ий и для случаев обмена ионов одинаковой и различной валентности. Теория дает хорошее согласие с результатами градиентного элюирования смеси хлоридов, бромидов и йодидов на колонке с анионитом дауэкс-1-X10 р-ром $NaNO_3$ с конц-ией, изменяющейся по экспоненциальному закону в пределах 0,75—7 M и по линейному закону в пределах 0,75—3,5 M.

В. Анохин

17256. Колонки с частично дезактивированным силикагелем в хроматографии. Хроматографическое поведение бензо-[α]-пирена. Канман (Partially deactivated silica gel columns in chromatography. Chromatographic behavior of benzo[α]pyrene. Cahnmann H. J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1307—1311 (англ.)

Из силикагеля (I) нескольких марок, высушенного нагреванием в течение 18—24 час. при 160—180°, добавлением различных кол-в воды (до 24%) получены частично дезактивированные образцы I. Исследованы кривые вымывания бензо-[α]-пирена и значения R_f в зависимости от содержания воды в I при элюировании чистым циклогексаном и с примесью 8 или 16 об.% C_6H_6. Форма кривых вымывания показывает, что существует оптимальная степень дезактивации I, выше которой свойства адсорбента ухудшаются. Одним из преимуществ применения влажного I является возможность работы с неполярными или слабополярными р-рителями.

Б. Анваер

17257. Некоторые характеристики газо-жидкостной хроматографии. Берроуз (Some features of gas-liquid chromatography. Burrows G.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 4, 245—257 (англ.)

Автор основывает теорию газо-жидкостной распределительной хроматографии не на концепции теоретич. тарелок, а на ур-ниях массопередачи, причем пустоты в колонке рассматриваются как капилляры, стенки которых покрыты слоем жидкости. Допуская, что массовая скорость пара постоянна по всему циклу движения пара из капилляров в р-р и обратно и что давление пара в капилляре и конц-ия пара в жидкости ничтожно малы, автор выводит ур-ние $t_R = t_r\,[L(z/r)(2 + z/r) + 1]$, где t_R — время удерживания растворимого компонента, t_r — нерастворимого компонента, L — растворимость (отношение конц-ии в жидкости и в газе), z — эффективная толщина слоя жидкости на гранулах носителя, r — эффективный радиус капилляров. Используя для вычисления неизвестных значений L приближенную ф-лу (РЖХим, 1956, 38978), автор применяет выведенное ур-ние к эксперим. результатам Бредфорда, Харви и Чокли (РЖХим, 1957, 31053) и Джемса (РЖХим, 1955, 48632). Рассмотрены соответствие формы пиков распределению Гаусса и графич. метод разделения компонентов в случае перекрывающихся пиков. На основе теории Козени — Кармана вычисляется скорость потока газа в колонке в зависимости от давления, вязкости жидкости, величины частиц сорбента, r и длины капилляров. Вычисленные величины близки к применяемым на практике. Расчет числа Рейнольдса показывает, что течение в колонке ламинарно. При слишком боль-

ших значениях *z* наблюдается образование хвостов. Рассмотрена зависимость между t_R и шириной полосы.

Б. Анваер

17258. **Простой метод получения хроматограмм с помощью спектрофотометра Бекмана.** Асидати (ベックマン型分光光度計によるペーパークロマトグラム簡易測定法. 足立達), 科學, Кагаку, 1956, 26, № 5, 256—257 (японск.)

17259. **Исследование ионообменного равновесия в тройных системах.** Дранов, Лапидус (Equilibrium in ternary ion exchange systems. Dranoff Ioshua, Lapidus Leon), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1297—1302 (англ.)

Исследовано ионообменное равновесие в тройных системах $Na^+—Ag^+—H^+$ (система 1) и $Cu^{2+}—Ag^+—H^+$ (система 2) на смоле «Дауэкс-50» (50—100 меш). Все опыты проводились при т-ре 24—28°; конц-ии ионов в р-ре не превышали 0,1 н. Для расчета констант равновесия был использован метод адсорбционных изотерм, имеющий преимущество в точности перед методом расчета констант равновесия по закону действующих масс. Полученные константы равновесия для пар ионов в тройной системе были сопоставлены с константами равновесия тех же пар ионов при отсутствии третьего компонента. Оказалось, что, как правило, значения этих констант совпадают, и равновесие в тройной системе для какой-либо пары ионов не зависит от третьего компонента, если его конц-ия не превышает 0,1 н.

Б. Судариков

17260. **Ионообменные равновесия в кальциевом цикле.** Ямабэ, Фуруити (Caサイクルのイオン交換平衡に關する研究. 山邊武郎, 古市俊夫), 工業化學雜誌, Kogē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 144—146 (японск.)

Измерено ионообменное равновесие между Ca^{2+} и Fe^{3+}, Cu^{2+} или Al^{3+} на амберлите IR-120. Результаты табулированы и обсуждены в связи с вопросами об избирательной сорбции и распределении конц-ии ионов.

Chem. Abstrs. 1957, 51, № 13, 9255. Katsuya Inouye.

17261. **Ионообменная емкость сульфированного угля. Часть II.** Датта, Мукхерджи (Ion-exchange capacity of sulphonated coals. Part II. Dutta Digbijoy, Mukherji B. K.), Sci. and Culture, 1957, 23, № 1, 57—58 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 54116) исследовано влияние условий сульфирования на число обменных сульфо- и карбоксильных групп и на характер зависимости обменной емкости полученных сульфоуглей от pH. Максим. обменная емкость достигается при отношении кол-ва угля к H_2SO_4, равном 1:9. Полная обменная емкость сульфированного лигнита выше, чем сульфированного угля из Ассама; однако в последнем преобладает число сильнокислотных сульфогрупп. С понижением конц-ии сульфирующей к-ты снижается и обменная емкость, причем у лигнита одновременно возрастает отношение числа карбоксильных к числу сульфогрупп. Увеличение продолжительности сульфирования мало сказывается на величине максим. емкости, но повышает относительное содержание сульфогрупп.

В. Анохин

17262. **Коэффициенты самодиффузии ионов в ионообменных смолах.** Деспич, Хилс (Ionic self-diffusion coefficients in ion-exchange resins. Despič A., Hills G. J.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 9, 1262—1268 (англ.)

С помощью радиоизотопов Na^{22} и Cs^{137} измерены методом Моргана и Китченера (РЖХим, 1955, 48555) коэф. самодиффузии D^* этих катионов в массивных стержнях полиметакриловой к-ты, поперечно сшитой добавкой 10% этиленгликольдиметакрилата (РЖХим, 1956, 560). Измерения D^* произведены в пределах конц-ий катиона Na^+ 1,030—15,8 и Cs^+ 0,726—1,469 *г-экв* на 1 *л* фазы полимера при одновременном учете степени набухания стержня. Значения D^* меньше значений для тех же катионов в свободном р-ре при тех же конц-иях, очевидно, за счет извилистости диффузионного пути; зависимость D^* от конц-ии при одинаковой объемной доле сетки полимера определяется изменениями вязкости р-ра, пропитывающего эту сетку. Теория Мирса (РЖХим, 1957, 7724) недостаточно полно описывает явления и дополняется авторами учетом межионного взаимодействия на основе представлений Онзагера о временном релаксационном эффекте. Остающиеся расхождения опытных и вычисленных величин D^* приводят к выводу о различии механизмов самодиффузии ионов в свободных р-рах и в смоле: вследствие прерывности полимерной сетки средняя энергия активации диффузии в фазе полимера больше, чем в фазе р-ра.

В. Анохин

17263. **Адсорбция брома и йода смолами-анионитами.** Авестон, Эверест (The adsorption of bromine and iodine by anion-exchange resins. Aveston J., Everest D. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 37, 1238—1239 (англ.)

При пропускании водн. р-ров Br_2 или J_2 через колонку с анионитом амберлит IRA-400 в Br^-- или в J^--форме соответственно наблюдается поглощение до 7 *экв* Br или J на 1 *экв* анионита (включая кол-во сорбированного Br^-- или J^--ионов); сделан вывод о поглощении анионитом полиионов Br_7^- и J_7^-. Сверх указанного кол-ва Br, сорбированного анионитом обратимо, наблюдается некоторая дополнительная необратимая сорбция Br, очевидно, за счет бромирования сетки полимера смолы, причем ионообменная емкость последней снижается на 3—5%. Незначительная сорбция Br наблюдается и на SO_4^{2-}, ClO_4^- и Cl^--формах анионита, причем в последнем случае сорбированные галогены образуют анионы полихлорбромида.

В. Анохин

17264. **О катионном обмене ионов бора.** Ямабэ (硼酸イオンの陰イオン交換について. 山邊武郎), 生產研究, Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 3, 17 (японск.)

17265. **Своеобразные ионообменные явления в катионитах.** Собуэ, Табата (弱酸型イオン交換體の二, 三の特殊な交換現象について. 祖父江寛, 田畑米穂), 工業化學雜誌, Kogē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 728—729 (японск.)

17266. **Реакции катионов на поверхности полевых шпатов.** Наш, Маршалл (Cationic reactions of feldspar surfaces. Nash V. E., Marshall C. E.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 2, 149—153 (англ.)

В кислых и нейтр. р-рах солей исследовалась реакционная способность тонкоразмолотых (1—2 μ) образцов микроклина, альбита, олигоклаза, андезина, лабрадорита, битовнита и анортита. В нейтр. р-рах поверхностная структура альбита стабильна и принимает участие в обратимой р-ции между ионами H^+ и Na^+. Определены энергии связывания катионов при pH 7 в этих минералах: 1168, 826, 450, 298, 519, 600, 355 *ккал/моль* соответственно. Показано, что обменная емкость поверхностного слоя различна для различных ионов (Na, K, Ca, NH_4, Mg, Sr). По мнению авторов, толщина поверхностного слоя не превышает нескольких элементарных ячеек.

А. Чемоданов

17267. **Адсорбция гидролизованного полиакрилонитрила на каолините. I. Влияние обменных катионов и анионов.** Мортенсен (Adsorption of hydrolyzed polyacrylonitrile on kaolinite. I. Effect of exchange cation and anion. Mortensen J. L.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 4, 385—388 (англ.)

Измерялась скорость и предельная адсорбция структурообразующего агента — гидролизованного полиакрилонитрила (I) на каолините (II), с помощью препаратов I, меченных радиоизотопом C^{14}. Адсорбция соответствует изотерме Ленгмюра и завершается в течение 4 час. Предельная адсорбция 2,6 *мг-экв* I на 100 *г* HCl-формы II. По своей способности повышать адсорбцию I катионы располагаются в ряд: $Th^{4+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > H^{+} > NH_4^{+} > K^{+} > Na^{+}$, совпадающий с рядом последовательности их влияния на ζ-потенциал II. Аномальное увеличение адсорбции I в присутствии многовалентных катионов указывает на связь адсорбции I с катионообменными центрами II. Анионы Na-солей влияют на адсорбцию I в последовательности $F^{-} > OH^{-} > H_2PO_4 > Cl^{-} > CH_3COO^{-} > NO_3^{-}$. I образует, по-видимому, мономолекулярный адсорбционный слой на «положительных пятнах» граней кристаллов II, или на адсорбированных или колл. примесях полуторных окислов. В. Анохин

17268. **Фиксация и отдача калия некоторыми минералами глин. Мортленд, Лотон, Уэхара** (Fixation and release of potassium by some clay minerals. Mortland M. M., Lawton K., Uehara G.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, **21**, № 4, 381—384 (англ.)

Изучено извлечение фиксированного и входящего в состав минерала калия из глинистых минералов: монтмориллонита (I), вермикулита (II), иллита (III), биотита (IV) и мусковита (V). Измельченные минералы суспендировали в водн. р-ре KCl, K_3PO_4 и K_2SiO_3, выпаривали воду и высушивали при 105°. Извлечение K производили р-рами ацетатов NH_4, Ca и Mg, а также с помощью электродиализа. Определяли также кол-во K, извлекаемое растениями. Рентгенографич. методом изучено изменение структуры минерала после фиксации и извлечения K. Показано, что нет строгого соответствия между кол-вом K, извлекаемого р-рами солей, и кол-вом, доступным для растения. Сравнительно легко извлекается K, связанный I и II и IV; извлечение K из III и V значительно труднее. При экстракции K из II в рентгенограмме исчезает максимум, соответствующий 10A; рентгенограмма III меняется мало. И. Слоним

17269. **О теории мембранных потенциалов и о проницаемости мембран. Кобатакэ** (膜電位およびイオン透過速度について．小畠陽之助)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 882—885 (японск.)

Исходя из представления о мембранах, как о сети капилляров, автор вывел ф-лы для мембранного потенциала и ионной проницаемости мембран.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 11, 7804. T. Katsurai.

17270 П. **Способ регенерации анионообменных смол из четвертичных аммонийных оснований. Уитон** (Method of regenerating quaternary ammonium anion exchange resins. Wheaton Robert M.) [Dow Chemical Co.]. Пат. США 2723245, 8.11.55

Процесс регенерации анионообменной смолы сильноосновного типа, являющейся продуктом р-ции нерастворимой винилароматич. смолы с поперечными сшивками и галоидалкильными радикалами в ароматич. ядре и третичного амина, состоит в том, что соль анионита, содержащая одновалентные анионы, присоединенные к атомам четвертичной аммонийной группы, приводят в контакт с водн. р-ром ионизированного неорганич. соединения из группы карбонатов, фосфатов или сульфатов щел. металла в конц-ии ⩽0,5 н. (причем одновалентные анионы, связанные с N-атомами смолы, заменяются многовалентными анионами из р-ра) и затем с водн. р-ром гидроокиси щел. металла конц-ии ⩾1 н. (причем многовалентные анионы заменяются на OH-ионы). Ю. Васильев

См. также: Адсорбция 17195, 17221, 17345. Хроматография 17513, 17514, 17603, 17621, 17713, 17714; 6809Бх, 6819Бх. Ионный обмен 17709, 17213, 17337, 18487. Электрофорез 6851Бх, 6877Бх. Тонкие пленки 16802, 16932, 17115

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

17271. **Состав и строение неорганических коллоидов. Дюкло, Кон** (Constitution et structure des colloïdes minéraux. Duclaux Jacques, Cohn Charlotte), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1207—1211 (франц.)

Автор считает, что свойства неорганич. коллоидов (НК) объясняются их структурой, которая является промежуточной между кристаллич. и стеклообразной. НК образуются, как правило, в результате р-ций конденсации, при которых возникают как обычные хим., так и координационные связи. Частицы НК обладают кристаллич. решеткой, в которой имеется большое число дефектов, беспорядочно расположенных как на поверхности, так и во внутренней части. Эти дефекты сообщают частицам некоторую пористость и являются в то же время активными центрами, по месту которых осуществляется взаимодействие частиц с водой и растворенными в-вами. Адсорбция на поверхности частиц играет при образовании НК лишь второстепенную роль, что подтверждается, напр., опытами по распределению частиц золей As_2S_3 или гидроокиси Fe между водой и органич. р-рителями. Прямые опыты авторов показывают, что золи гидроокиси Fe не образуются при действии HCl на осадок гидроокиси, получаемый, напр., окислением металлич. Fe; не удается также стабилизовать золь Au, полученный распылением металла в электрич. дуге в чистой воде. Во всех случаях устойчивые НК получаются не в результате адсорбции ионов на сформировавшихся частицах, а лишь в присутствии в-в, способствующих возникновению кристаллич. решетки с дефектами. И. Слоним

17272. **Влияние воды на возникновение и распад агрегатов глинистых минералов. Каргин В. А., Берестнева З. Я., Арипов Э. А.**, УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 8, 21—25 (рез. узб.)

Проведено исследование строения частиц монтмориллонита (асканита «синего») грузинского м-ния и каолинита из Елесенского м-ния в различных средах при помощи электронного микроскопа. Установлено, что в водн. среде агрегаты, состоящие из частиц глинистых минералов, диспергируются, образуя рыхлую структуру, которая исчезает при обезвоживании. Процесс диспергирования частиц глинистых минералов при оводнении и укрупнении их частиц при последующем обезвоживании является обратимым.

Резюме авторов

17273. **Получение высокодисперсного непористого кремнезема путем сжигания кремнийорганических соединений. Бонецкая А. К., Леонтьев Е. А., Харламов Е. А.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 8, 1237—1238

Высокодисперсный непористый кремнезем (белая сажа) (I) получается в установке непрерывного действия путем сжигания паров этилового эфира ортокремневой к-ты в струе сжатого воздуха. Образующаяся при горении I осаждается на поверхности вращающегося металлич. барабана, охлаждаемого водой. В описанной установке можно получить за час 10 г I

с уд. поверхностью 240 *м²/г*, определенной по адсорбции азота. При исследовании на электронном микроскопе установлено, что I состоит из непористых частиц диам. 80—150 А. А. Клячко

17274. Размеры мицелл картофельного крахмала. Хидзукури, Никуни (Micelle dimension of potato starch. Hizukuri Susumu, Nikuni Ziro), Nature, 1957, **180**, № 4583, 436—437 (англ.)

Порошкограмма свежеприготовленной суспензии картофельного крахмала дает для постоянных решетки величины: 15,79; 8,82; 7,89; 6,34; 5,96; 5,215; 4,55; 4,40; 4,04; 3,70; 3,43; 2,89 А. По расширению дифракционных линий определены размеры кристаллитов. Показано, что мицеллы крахмала имеют сферич. форму и диам. ~ 145 А, равный сумме длин 28 глюкозных остатков. И. Слоним

17275. Соотношения между напряжением и деформацией в суспензии гантелей. Прейгер (Stress — strain relations in a suspension of dumbbells. Prager Stephen), Trans. Soc. Rheology, 1957, **1**, 53—62 (англ.)

Теоретически выведены соотношения между напряжением и деформацией в разб. суспензиях гантелей для случая как однородного, так и неоднородных градиентов скорости *G*. Показано, что в первом случае при прямолинейном сдвиговом течении эффект Вейссенберга не имеет места, однако небольшой эффект такого рода может быть получен, если *G* изменяется от точки к точке, напр. при параболич. течении между двумя неподвижными параллельными пластинами. Нормальное напряжение в последнем случае является результатом поступательной диффузии гантелей. С. Френкель

17276. Изучение реологии водных глинистых систем. 3. Коагуляция монтмориллонитовых и гекторитовых золей электролитом. Пактер (Studies in the rheology of clay-water systems. 3. The coagulation of montmorillonite and hectorite sols by electrolyte. Packter A.), Kolloid-Z., 1957, **154**, № 1, 62—70 (англ.; рез. нем.)

Изучение зависимости вязкости глинистых суспензий (часть 2, РЖХим, 1957, 50926) от конц-ий глины и коагулирующих катионов (Na^+) подтвердило количественно гипотезу ван Офельна (Van Opheln, Disc. Faraday Soc., 1951, **11**, 82), что коагулирующее действие катионов вызвано нейтр-цией отрицательных зарядов на поверхности глинистых частиц. Коагуляция сопровождается агрегацией пластинчатых частиц по типу ребро к ребру с образованием резко анизометричных структур с сильным притяжением соседних цепей за счет ван-дер-ваальсовых сил. В р-рах полифосфата глинистые суспензии стабилизируются по отношению к катионам, что проявляется в увеличении коагулирующей конц-ии, требующейся для нейтр-ции повышенного поверхностного заряда. Дегидратационный эффект становится существенным лишь после достижения очень высокой конц-ии электролита. Б. Шахкельдян

17277. Определение плотности заряда золей кремнезема. Болт (Determination of the charge density of silica sols. Bolt G. H.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 9, 1166—1169 (англ.)

Определено кол-во OH-ионов, адсорбированных на частицах золя кремнезема, в зависимости от pH золя при различных постоянных конц-иях NaCl (10^{-4}—4 н.). Измерения pH проводили с помощью ячейки: стеклянный электрод/золь/электролит/каломельный электрод, причем избегали прямого контакта между частицами кремнезема и KCl-мостиком каломельного электрода. Показано, что только при этих условиях можно получить удовлетворительные данные, т. е. адсорбция имеет постоянную величину независимо от конц-ии золей. На основе предположения, что нулевая точка заряда соответствует pH 3,5, сделана попытка вычислить абс. величины уд. заряда частиц при различных условиях. Т. Крмоян

17278. Связь между дисперсностью и зарядом окиси титана. Иноуэ, Судзуки, Мацумото (酸化チタンの荷電と分散性の關係について. 井上嘉龜, 鈴木章文, 松本英), 工業化學雑誌, Kogê kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 333—335 (японск.)

6 технич. образцов TiO_2 диспергировались в различных органич. р-рителях, водн. HCl и водн. р-рах различных детергентов. Кажущееся распределение размеров частиц в суспензиях определено по методу Вигнера. Для определения заряда частиц суспензии подвергались электрофорезу. Р-ритель, электролит и детергент влияют на заряд частиц; с увеличением скорости электрофореза устойчивость суспензий повышается.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 14, 10182. Katsuya Inouye

17279. Влияние пептизаторов в седиментационном дисперсионном анализе. Суйто, Аракава, Баба (粉體粒度の沈降分析における分散劑の影響. 水渡英二, 荒川正文, 馬場靖夫), 工業化學雑誌, Kogê kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 303—306 (японск.)

Исследованы седиментационный объем *v*, кажущийся размер частиц *d* (по скорости их седиментации), уд. вязкость η (вискозиметром Штормера) суспензий $CaCO_3$ с добавлением или без добавления метафосфатов Na и K, жидкого стекла, пирофосфата, цитрата, фосфата и тартрата Na, Na_2SO_4, NaCl, NaOH и др., взятых в конц-иях 10^{-4}—10%. Суспензии с хорошо диспергированными частицами обладают меньшими *v*, *d* и η. В хорошо диспергированных системах наблюдается ньютоновское течение, при агрегации частиц — пластичное течение, и в этом случае ф-ла Стокса не применима. Лучшим пептизатором является $(NaPO_3)_6$.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 14, 10182. Katsuya Inouye

17280. Природа электроосмоса и возможности его использования. Часть I. Теория и исследования, проведенные за границей. Часть II. Исследования, проведенные в Австралии. Нетлтон, Уотсон (Nature and possibilities of electroosmosis. Part 1. Theory and overseas investigations. Part 2. Australian investigations. Nettleton A. F. S., Watson K. K.), Commonwealth Engr, 1957, **44**, № 11, 76—82; № 12, 71—76 (англ.)

I. Изложены теоретич. основы электроосмоса (ЭО) через глинистые минералы — каолинит, монтмориллонит, иллит. Рассмотрены примеры применения ЭО для осушения и упрочнения почвы, устройства стартовых дорожек на аэродромах и др.

II. Изучено изменение свойств образцов почв трех типов — глины, ила и илистого песка при ЭО. При содержании глины в почве > 5% ЭО с градиентом потенциала 0,5 *в/см* в течение 2 недель и затем 1 *в/см* в течение недели значительно уменьшает влажность почвы и увеличивает ее прочность. Обработка почвы уменьшает также набухание при последующем увлажнении. Электроосмотич. упрочнение может быть использовано в дорожном строительстве. Расход энергии при этом методе довольно велик — до 40 *квт-ч/м³*, но все же электроосмотич. обработка, по-видимому, экономичнее, чем выемка почвы при устройстве основания дорог. Следует соблюдать осторожность в связи с увеличением водопроницаемости почвы при ЭО. И. Слоним

17281. Устойчивость и электрокинетический потенциал золя йодистого серебра. Гхош, Чатторадж (Stability and electrokinetic potential of silver iodide

sol. **G h o s h** B. N., **C h a t t o r a j** D. K.), Kolloid-Z., 1957, **154,** № **1,** 48—50 (англ.; рез. нем.)

Изучен электрофорез и электроосмос конц. (30 *г* в 1 *л*) золя AgJ при его медленной коагуляции в присутствии различных коагулирующих электролитов. Оба метода дают одинаковое значение для истинного электрокинетич. потенциала ζ золя (РЖХим, 1956, 15787, 15788), если учесть поправку на поверхностную электропроводность частиц λ. Из полученных данных вытекает, что как ζ, так и λ, являются постоянными величинами при эквикоагулирующей конц-ии электролита (РЖХим, 1955, 23433), независимо от валентности катионов. Т. Крмоян

17282. Электропроводность растворов, абсорбированных фильтровальной бумагой. К р о ф о р д, Э д у а р д (Conductances of solutions absorbed by filter paper. **C r a w f o r d R o b e r t, E d w a r d J o h n** T.), Analyt. Chem., 1957, **29,** № **10,** 1543—1546 (англ.)

Электропроводность K' столба р-ра электролита, пропитывающего полоску фильтровальной бумаги, меньше, чем столба свободного электролита K той же длины, так как волокна бумаги удлиняют путь ионов и, кроме того, могут адсорбировать ионы. Если адсорбция не имеет места, то «коэф. заграждения» ϱ, равный отношению K'/K, определяется ур-нием $\varrho = (\alpha - 2vx)/(\alpha + v)$ (1), где α — объем впитавшейся жидкости, приходящийся на 1 *г* твердого тела; v — уд. объем волокон (для целлюлозы, с учетом связанной воды $v = 0{,}67$ *мл/г*); x — увеличение объема твердого тела при поглощении жидкости. Ур-ние (1) удовлетворительно описывает результаты измерения электропроводности полосок фильтровальной бумаги разных сортов, пропитанных р-рами электролитов, если принять, что увеличение объема целлюлозы при набухании равно 10—20%. Для бумаги из стеклянных волокон ϱ близок к предельному значению 1,0 из-за большой величины α. И. Слоним

17283. Диэлектрические свойства коллоидных растворов. III. Подвижность мицелл галоидгидратов аминов с длинной углеводородной цепью. С и р а и, Т а м а м у с и (Dielectric studies on colloidal solutions. III. The mobilities of micelles of long-chain amine hydrohalides. **S h i r a i M i c h i o, T a m a m u s h i B u n - i c h i**), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30,** № **4,** 411—414 (англ.)

Измерена электрофоретич. подвижность *u* солянокислых солей аминов с углеродной цепью C_{16}, C_{14} и C_{12}, а также бромистоводородных и йодистоводородных солей амина C_{12}. *u* падает для всех аминов с увеличением конц-ии *c* и стремится к постоянной величине. Предполагая, что подвижность свободного противоиона не изменяется с ростом *c* и что при *c*, превышающей крит. конц-ию мицелообразования *c*(кр.), свободные молекулы в р-ре отсутствуют, авторы вычислили процент связанных с мицеллами противоионов. Этот процент совпадает с значением, вычисленным ранее по числам переноса (сообщение II, РЖХим, 1957, 26400). Чем больше кол-во связанных противоионов, тем меньше *u* и *c*(кр.) Т. Крмоян

17284. О статистико-механической теории мицеллообразования в растворах детергентов. Х у в е, Б е н с о н (On the statistical mechanical theory of micelle formation in detergent solutions. **H o e v e** C. A. J., **B e n s o n** G. C.), J. Phys. Chem., 1957, **61,** № **9,** 1149—1158 (англ.)

С помощью статистич. механики развита общая теория мицеллярных р-ров. Для неионных детергентов (Д), принимая для внутренней части мицелл структуру, подобную жидкости, авторы получают возможные распределения мицелл по размерам со сравнительно резким максимумом. Для крупных мицелл, согласно теории, плоская форма более вероятна, чем палочкообразная. Случай р-ров ионных Д, не содержащих посторонних солей, является значительно более трудным из-за большого радиуса действия электрич. сил. Критически рассмотрены имеющиеся в литературе попытки интерпретации эксперим. результатов по мицеллообразованию в р-рах ионных Д. Авторы указывают на принципиальные ошибки в определении коэф. активности в ур-ниях закона действия масс и на необоснованность принятия постоянного размера мицелл и постоянной конц-ии свободных ионов Д выше крит. конц-ии мицеллообразования. И. Слоним

17285. Исследование мицелл. III. Проверка нового вывода, полученного из спектральных измерений, с помощью экспериментальных данных других авторов. С а с а к и (Studies on micelles. III. A check of the new conclusion from the spectral experiments with the well-known experimental facts of other authors. **S a s a k i H i r o j i**), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30,** № **4,** 326—331 (англ.)

Приводятся дополнительные доказательства в подтверждение ранее экспериментально обоснованного вывода (часть II, РЖХим, 1957, 74129), что в р-рах поверхностно-активных в-в (ПАВ) в широкой области конц-ий, начиная с крит. конц-ии мицеллообразования, число мицелл остается неизменным, размер же их по мере увеличения конц-ии возрастает. Обсуждаются данные других авторов, касающиеся солюбилизации, а также электропроводности, диффузии, плотности, вязкости и осмотич. коэф. р-ров ПАВ. А. Таубман

17286. Поведение ионов красителей в растворах детергентов. II. Изучение свойств флуоресцирующих ионов красителей посредством измерения флуоресценции. К о н д о (界面活性剤水溶液中における色素の挙動. 第 2 報. 螢光強度測定より見た色素の挙動. 近藤保), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 8, 1281—1284 (японск.)

Изучено изменение интенсивности *I* флуоресценции спирт. р-ра родамина 6G в зависимости от кол-ва добавленного додецилсульфата Na. Подобным же образом изучен спирт. р-р эозина и бромида додецилпиридиния. В обоих случаях при небольших добавках детергента *I* так мала, что флуоресценция не может наблюдаться невооруженным глазом. С увеличением конц-ии детергента *I* возрастает и стремится к постоянной конечной величине, в 1,5—2 раза превышающей *I* водн. р-ров красителей. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 40839.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 14, 10187. T. Katsurai

17287. Реакции в водных растворах, приводящие к образованию межфазных мембран. IV. Толщина, полное содержание солей и состав межфазных мембран в системах: хлориды щелочноземельных металлов — карбонат натрия. И н о у э, К а н а д з и, Т а н а к а. V. Исследование концентрации ионов вблизи мембраны методом свилей. И н о у э, О с у г и, Я м а м о т о (界面膜形成による水溶液反應の研究. 第 4 報. アルカリ土類金屬炭酸鹽生成反應における界面膜厚さ, 鹽類量, ならびに組成について. 井上嘉龜, 金治幸雄, 田中勝. 第5報. シユリーレン法による界面膜近傍のイオン濃度. 井上嘉龜, 大杉彰, 山本和弘), 日本化學雜誌, Никон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 11, 1220—1224, 1224—1228 (японск.) Часть III см. РЖХим, 1956, 28716.

17288. Образование и состав мембран, получающихся на поверхности раздела растворов силиката натрия и хлорида кальция. А с а н о (ケイ酸ナトリウム-鹽化カルシウム系界面膜の生成域と組成について. 淺野駿吉), 工業化學雜誌, Kōgē кагаку дзасси,

J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 5, 493—495 (японск.)

17289. **О желатинировании солей и суспензий.** **Ефремов И. Ф.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 107—119

Анализ опытных данных различных авторов приводит к заключению, что желатинирование низкоконцентрированных золей и суспензий обусловлено силами дальнодействия колл. частиц. Эти силы складываются из сил отталкивания, возникающих из-за наличия ионных и сольватных слоев, и ван-дер-ваальсовых сил притяжения колл. частиц, обладающих большим дипольным моментом. Учет сил дальнодействия приводит к более правильному объяснению таких явлений, как тиксотропия, тиксолабильность, реопексия, синерезис и др. Высказывается предположение, что учет сил дальнодействия необходим при рассмотрении других важных проблем (твердение р-ров вяжущих в-в, клеящее действие, вулканизация каучуков). Э. Казбеков

17290. **К вопросу о построении кинетической теории процессов желатинирования.** **Ефремов И. Ф., Нерпин С. В.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 132—142

Показано, что образование гелей может быть объяснено наличием потенциальных ям, обусловленных силами мол. притяжения и ионно-электростатич. отталкивания колл. частиц (Ч). Существенное влияние на процесс желатинирования оказывает величина и форма Ч: система Ч пластинчатой формы характеризуется большей жесткостью фиксации Ч и большей устойчивостью против слипания. Меньшая полидисперсность определяет большую устойчивость гелей. Аналогичным образом объясняется процесс возникновения упругих свойств пенообразных систем. Э. Казбеков

17291. **Электрическая свободная энергия и деформация капель в электропроводящих системах.** **О'Конски, Гаррис** (Electric free energy and deformation of droplets in electrically conducting systems. O'Konski Chester T., Harris Frank E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1172—1174 (англ.)

Теория деформации жидких капель в однородном электростатич. поле распространена на системы с электропроводящими дисперсной и непрерывной фазами. Результаты позволяют наметить возможные способы измерения межфазного натяжения на поверхности раздела фаз, а также низкочастотной диэлектрич. проницаемости у систем с высокой проводимостью, для которых применение обычных способов измерения затруднительно. В. Дунский

17292. **Эмульсионное действие холата натрия.** **Сигэна** (Sodium Cholate の乳化作用. 重名潔), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 6, 40—43 (японск.)

17293. **Характер упаковки и пористость систем, состоящих из сферических частиц одинакового размера.** **Оиси** (等大球體の充塡狀態と氣孔率. 大石行理), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 310—315 (японск.)

17294. **Количественное определение пористости по поглощению рентгеновских лучей.** **Кларк, Лю** (Quantitative determination of porosity by x-ray absorption. Clark G. L., Liu C. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1539—1541 (англ.)

Разработан метод определения пористости P по поглощению рентгеновских лучей. При измерении желательно пользоваться приблизительно монохроматич. излучением, применяя, напр., фильтр из окиси циркония. Заранее измеряют коэф. поглощения и плотность в-ва и строят график, по которому затем определяют P по измеренному поглощению. Метод в отличие от пикнометрического пригоден в случае закрытых капилляров и позволяет определить однородность пористости в разных точках образца. Результаты рентгеноскопич. измерений P для ряда образцов аккумуляторных сепараторов из пористого каучука удовлетворительно совпадают с величинами, полученными пикнометрич. методом. И. Слоним

17295. **Теория свойств порошкообразных материалов и ее применения в химической промышленности.** **Макисима** (粉體の物論とその化學工業への應用. 牧島象二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 263—269 (японск.)

Обзор. Библ. 31 назв. В. С.

17296. **О фильтрации аэрозолей фильтрами различной пористости.** **Галлили** (On the filtration of aerosols by filter models of various porosities. Gallily Isaiah), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 2, 161—172 (англ.)

Для изучения фильтрации аэрозолей (А) при определенных условиях обтекания и геометрии волокон был применен модельный фильтр, состоящий из 76 решеток, последовательно установленных внутри заземленной металлич. трубы диам. 5 *см* перпендикулярно к ее оси. Решетки состояли из параллельных металлич. проволок диам. 0,005 *см*, одинаково удаленных одна от другой. В трубе перед фильтром поддерживалось ламинарное движение А с параболич. профилем скоростей. Использованы 3 комплекта решеток с расстоянием между проволоками $l = 0{,}0132$, 0,0198 и 0,0270 *см*. Расстояния между решетками 0,55 *см*, общая длина фильтра 44,75 *см*. Изучалось осаждение в этом фильтре изодисперсного электрически нейтр. А диоктилфталата при различных значениях скорости движения А (12,5—18,7 *см/сек*), радиуса частиц (0,5—0,8 μ) и расстояния l, при конц-ии А 10^4—10^5 частиц на 1 *см*³. Результаты опытов показали, что фильтрация обусловлена в основном инерционным осаждением, причем последнее происходило и при значениях инерционного параметра ниже теоретически вычисленного крит. значения. Кривая зависимости коэф. захвата от l имеет отчетливый максимум. По мнению автора, это объясняется, с одной стороны, повышением действительной скорости обтекания проволок W при уменьшении l и, с другой,— уменьшением эффективности соударений частиц с проволокой («отскакиванием») при увеличении W. В. Дунский

17297. **Теория распределения электрических зарядов в монодисперсных, слабо заряженных аэрозолях со сферическими частицами, коагулирующих в биполярно ионизированной атмосфере.** **Лучак** (The theory of the electric charge distribution of monodispersed lightly charged aerosols of spherical particles coagulating in a bipolar ionized atmosphere. Luchak George), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 2, 144—160 (англ.)

Рассмотрены ур-ния, описывающие изменение во времени распределения электрич. зарядов в коагулирующем аэрозоле. Приведено решение этих ур-ний для случая слабо заряженных систем. Полученные решения хорошо согласуются с взятыми из литературы эксперим. данными по распределению электрич. зарядов в первоначально незаряженном аэрозоле NH_4Cl. При сопоставлении теории с данными по изменению распределения электрич. зарядов в кварцевой пыли получено лишь качеств. согласие. В. Дунский

17298. **Неравновесная электризация дождевых капель сливающимися с ними заряженными облачными капельками.** **Ганн** (The non-equilibrium electrification of raindrops by the association of charged cloud droplets. Gunn Ross), J. Meteorol., 1957, 14, № 4, 326—331 (англ.)

Падающая дождевая капля (ДК) растет за счет слияния с облачными капельками (ОК) и испытывает ограниченное число столкновений с ними N, определяемое проходимым при падении путем или сроком жизни ДК. При этом заряд, накапливающийся на ДК, может быть значительно меньше равновесного. При симметричной электризации облака средний абс. заряд ДК $\hat{Q}$ пропорционален $\bar{q}\sqrt{N}$ (где $\bar{q}$ — средний абс. заряд ОК), а при асимметричной электризации средний алгебраич. заряд $\bar{Q}$ пропорционален N. При слабой электризации ОК N обычно слишком мало для образования равновесных зарядов; однако при сильной электризации на ДК могут возникнуть равновесные заряды. Если в облаке преобладает заряд одного знака, то на ДК могут возникнуть большие заряды даже при ограниченном N и при нормальной электризации ОК посредством одной лишь ионной диффузии. Предел электризации ДК определяется коронированием. В. Дунский

См. также раздел *Химия высокомолекулярных соединений* **и рефераты:** Дисперсные системы 17719. Аэрозоли 17720. Эмульсии 16937. Суспензии 17037, 18240

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

17299. К теории гидрометаллургии благородных металлов. Каковский И. А., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 7, 29—34

Рассчитаны термодинамич. константы процессов, применяемых для растворения Au и Ag. Для р-ции растворения Au в цианистом р-ре в присутствии кислорода $2Au + 4CN^- + H_2O + \frac{1}{2}O_2 = 2Au(CN)_2^- + 2OH^-$ константа равновесия $K = 2,3 \cdot 10^{33}$, $\Delta F^0_{298} = -45\,517$ *кал.* Для растворения Ag в цианистом р-ре $K = 2,9 \cdot 10^{29}$ и $\Delta F^0_{298} = -40\,197$ *кал.* Р-ция растворения Au в тиосульфатных р-рах $2Au + 4S_2O_3^{2-} + H_2O + \frac{1}{2}O_2 = 2Au(S_2O_3)^{3-} + 2OH^-$ также термодинамически выгодна из-за большой прочности образующегося комплекса: при 25° для этой р-ции $K = 1,6 \cdot 10^{10}$ и $\Delta F^0 = -13\,910$ *кал.* Для аналогичной р-ции Ag $K = 4,5 \cdot 10^{14}$ и $\Delta F^0 = -19\,978$ *кал.* В реальных условиях величина K р-ции растворения в тиосульфатном р-ре еще выше, чем в стандартных. В образующемся после разложения концентрата р-ре Cu, Ni и Co будут находиться в виде аммиакатов, а Au и Ag — в виде тиосульфатных комплексов. Повышение т-ры и давления почти не сказывается на равновесии р-ций растворения Au и Ag в тиосульфатном р-ре, но сильно увеличивает их скорость, что указывает на преимущества автоклавного процесса. И. Слоним

17300. Фракционированная экстракция лантанидов в виде диалкилортофосфатов. Пеппард, Мейсон, Мейер, Дрисколл (Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates. Peppard D. F., Mason G. W., Maier J. L., Driscoll W. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 334—343 (англ.)

Метод основан на образовании экстрагируемого толуолом (I) соединения лантанидов (Л) с ди-(2-этилгексил)-ортофосфорной к-той (НА). 0,75 M НА в I на 95% экстрагирует Gd^{3+} из равного объема 0,05 M $GdCl_3$. Из промытой водой органич. фазы Gd извлекают 2-кратным промыванием 6 M HNO_3. Gd почти полностью переходит в 1-й реэкстракт без ионов Cl^-. Аналогичными опытами с нитратом и сульфатом Gd и соответствующими солями Pr было доказано, что в органич. слой Л переходят без того неорганич. аниона, с которым они были первоначально связаны. На этом основании авторы допускают образование экстрагируемого комплекса типа MA_3 и рассматривают его как внутрикомплексное соединение. При низкой конц-ии ионов H^+ и отношении $M : HA > 1 : 6$ наблюдается образование аморфного осадка; в этих условиях авторы допускают экстракцию Л в виде $M(HA_2)_3$ или $MA_3(HA)_3$. Коэф. распределения (K) Л изменяется прямо пропорционально 3-й степени конц-ии НА в органич. слое и обратно пропорционально 3-й степени конц-ии ионов H^+ в водн. слое. В опытах с индикаторными кол-вами Л установлена линейная зависимость между логарифмом K и порядковым номером экстрагируемого элемента. Прямая идет очень круто, что указывает на возможность упрощения технологии разделения Л в направлении сокращения числа ступеней при пользовании методом противоточной экстракции. Отношение $K_{z+1}/K = 2,5$. Метод применен для разделения индикаторных и макроскопич. кол-в Л в семиступенчатой установке. В системе 1,5 M НА — 10 M HCl выполнено отделение Am^{241} от макроскопич. кол-в La. Н. Полянский

17301. Механизм экстракции урана трибутилфосфатом. Хан (The mechanism of uranium extraction by tributyl phosphate. Hahn H. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4625—4629 (англ.)

Методом капиллярной ячейки (Anderson J. S., Saddington K., J. Chem. Soc., 1949, S80, S381), с применением в качестве радиоактивного индикатора U^{233}, измерены коэф. самодиффузии D для U в водн. р-ре и его комплекса с трибутилфосфатом (I) в керосине. Для U в водн. р-ре $UO_2(NO_3)_2$ при 25° и конц-ии 0,13, 0,43 и 1,0 M D равен соответственно 4,63, 4,21 и $3,53 \pm 0,03 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек.* Комплекс U с I в керосине диффундирует значительно медленнее: при конц-ии U 0,44 M в 30%-ном р-ре I в керосине при 25, 30 и 35° D равен соответственно $1,27 \pm 0,01$, $1,47 \pm 0,02$ и $1,79 \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*, что дает для энергии активации диффузии комплекса 5,68 *ккал/моль.* При конц-ии U 1 M в 30%-ном и 100%-ном I D равен $0,29 \pm 0,07$ и $0,24 \pm 0,02 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек.* Значение D I в керосине составляет $4,3 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек.* Фотометрич. методом определено распределение U при экстракции р-ром I в керосине через неподвижную границу. Показано, что в начале процесса экстракция несколько ускорена конвекцией в области границы, связанной с тепловым эффектом комплексообразования. В дальнейшем скорость экстракции определяется скоростью диффузии комплекса в органич. фазе. Прибавление поверхностноактивного в-ва «спан 80», адсорбирующегося на поверхности раздела фаз, замедляет экстракцию U. И. Слоним

17302. Состав газообразной окиси бора. Шир (The gas phase constitution of boric oxide. Scheer Milton D.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1184—1188 (англ.)

Эффузиометрическим методом измерено давление насыщ. пара B_2O_3 (I) между 1414 и 1621° K; найдено $\lg P$ (*атм*) $= 7,771 - 87\,000/4575\ T$. Измерения мол. веса в интервале т-р 1400—1625° K показали, что пар I мономерен (найдено 62 ± 9). Вычисленная из теплоты испарения и калориметрич. данных энтропия S^0 пара

I в состоянии идеального газа при 1500° K и 1 *атм* равна 96,1 энтр. ед. Методами статистич. термодинамики вычислено $S^0 = 92,2$. И. Рысс

17303. О гидриде титана, образующемся при реакциях титана с кислотами. Ямагути, Оцука (Notiz über das durch Reaktion von Titan mit Säuren gebildete Titanhydrid. Yamaguchi S., Otsuka R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 1—4, 131—133 (нем.)

Электронографическим методом изучены препараты гидрида титана, образующиеся при действии к-т на металлич. Ti при комнатной т-ре. При действии 12 н. HCl в течение 20 час. энергично выделяется H_2 и образуются крупные практически одинаковые кристаллиты гидрида состава, близкого к TiH_2; параметр куб. гранецентр. решетки *a* 4,46 A. 6 н. HCl реагирует с Ti медленнее из-за пассивирования, за 20 час. образуются мелкие кристаллиты состава TiH_2, *a* 4,44 A. При кратковременном действии на Ti 48%-ной HF происходит энергичная р-ция и получается гидрид TiH с *a* 4,38 A и крупными кристаллитами. И. Слоним

17304. Иодиды трех-, двух- и одновалентного тория. Уотт, Соуардс, Малхотра (The iodides of thorium (III), (II), and (I). Watt George W., Sowards D. M., Malhotra S. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4908—4910 (англ.)

При нагревании смесей тория с йодом при 100° в течение 50 мин. образуются смеси $ThJ_4 + Th$. Дальнейшее нагревание при 550° в течение 3 суток дает смеси, содержащие непрореагировавший Th, ThJ_4, ThJ_3 и, по-видимому, также ThJ_2 и ThJ. ThJ_4 легко выделяется из смеси сублимацией. Металлич. Th может быть количественно отделен от йодидов растворением их, обработкой продукта р-ции р-ром $HClO_4$ с pH 1 в течение 6 час. при 25°. Для отделения ThJ_3 реакционную смесь, до выделения Th, обрабатывают избытком безводн. NH_3 при —33,5°. В осадок выпадает белый диамагнитный $Th(NH_2)J_3 \cdot 4NH_3$ (I), образующийся по р-ции $ThJ_3 + 5NH_3 \to I + {}^1/_2H_2$. I мало растворим в воде, растворим в разб. к-тах; на воздухе или при нагревании желтеет. При давл. 10^{-3} *мм* рт. ст. I за 15 час. теряет лишь 10% NH_3; при нагревании I в вакууме до 700° выделяются NH_3, N_2, NH_4J и образуется серо-зеленый кристаллич. осадок приблизительного состава Th_3J_2. Из нерастворимой в NH_3 части исходной реакционной смеси безводн. N,N-диметилформамидом извлекается ThJ_2 и остается в осадке парамагнитный продукт состава, близкого к ThJ. При нагревании с J_2 при 105° низшие йодиды Th окисляются до ThJ_4. И. Слоним

17305. О термическом разложении нитрата аммония. Действие галогенов. Гиошон, Жакке (Sur la décomposition thermique du nitrate d'ammonium. Action des halogènes. Guiochon Georges, Jacqué Léon), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 14, 1927—1930 (франц.)

В интервале 160—250° исследован термолиз (Т) NH_4NO_3 (I) с добавками галогенидов аммония: 1,2% NH_4F, 0,01; 0,05; 0,2; 1; 5; 10; 30% NH_4Cl, 5% NH_4Br или 5% NH_4J. В начале Т в изотермич. условиях потери веса чистого I и его смесей с NH_4Cl одинаковы. Через некоторое время, тем меньшее, чем выше т-ра, I с добавками NH_4Cl начинает разлагаться значительно быстрее чистой соли. Период индукции (ПИ), предшествующий быстрому протеканию Т, в широком интервале конц-ий NH_4Cl постоянен. Однако скорость Т зависит от конц-ии добавки и достигает предельного значения при 5% NH_4Cl. С уменьшением кол-ва **I**, взятого для Т, ускоряющее действие галогенидов уменьшается и может совсем прекратиться. Добавки NH_4F не ускоряют Т; в присутствии этой соли ПИ не наблюдается. Для всех остальных галогенидов установлена линейная зависимость между логарифмом ПИ и обратным значением абс. т-ры, при которой происходит Т. По прошествии ПИ разложение I сопровождается выделением значительных кол-в Cl_2, который, по предположению авторов, ускоряет Т. Поэтому добавки Cl_2 уменьшают величину ПИ. Аналогичное влияние оказывают добавки HNO_3. Н. Полянский

17306. Механизм образования трифосфата натрия из ортофосфатных смесей. Эдуардс, Херцог (The mechanism of formation of sodium triphosphate from orthophosphate mixtures. Edwards James W., Herzog Arno H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3647—3650 (англ.)

Изучены превращения, протекающие в смеси ортофосфатов Na с мол. отношением $Na_2O : P_2O_5 = 5 : 3$ при 210°, методом термич., рентгеновского, хроматографич., хим. и термогравиметрич. анализа. Исходная смесь $Na_3H_3(PO_4)_2$ и $Na_2HPO_4 \cdot (0-2)H_2O$ получена путем быстрой сушки водн. р-ра фосфатов нужного состава. При нагревании до 210° происходит потеря кристаллизационной воды и образование кристаллич. $Na_4P_2O_7$ и аморфной фазы, состоящей из орто-, пиро-, три-, мета- и полифосфатов. Дальнейшее нагревание до 250° или выдерживание при 210° ведет к накоплению в реакционной смеси высокотемпературной формы $Na_5P_3O_{10}$, которая полиморфно превращается в низкотемпературную форму. Кол-во последней после нагревания до 250° в течение 120 мин. достигало 63%. Авторы считают, что простейший механизм р-ции выражается ур-нием $HPO_4^{2-} + HP_2O_7^{3-} \to P_3O_{10}^{5-} + H_2O$. В. Росоловский

17307. Диоксидифторид селена SeO_2F_2. Ершкевиц (Selendioxydifluorid, SeO_2F_2. Jerschkewitz H.-G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 17, 562 (нем.)

SeO_2F_2 (I) образуется при р-ции SeO_3 с избытком AsF_3, начинающейся при комнатной т-ре и заканчивающейся при многочасовом кипячении; выход I по SeO_3 $\sim$25%. Из жидкого остатка выделено чрезвычайно гигроскопич. белое в-во, с отношением $As : Se : F : O \approx 1 : 1 : 1 : 4$, содержащее As(3+) и Se(6+); выше 140° оно разлагается, не плавясь; в продуктах разложения содержатся As (5+) и Se (4+). I — бесцветный газ, т. пл. —102°, т. кип. —9°, значительно более реакционноспособный, чем SO_2F_2. I быстро гидролизуется во влажном воздухе, разлагается щелочью до селената и фторида. При комнатной т-ре I не реагирует со стеклом, медленно реагирует с Hg, энергично — с обычной смазкой; вата в I самовоспламеняется. И. Рысс

17308. Свойства гексафторида теллура как кислоты в смысле Льюиса. Мьюттертис, Филлипс (Lewis acid character of tellurium hexafluoride. Muetterties E. L., Phillips W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2975 (англ.)

Действием третичных аминов на TeF_6 (I) получены устойчивые $TeF_6 \cdot 2NR_3$, где R — CH_3 (II) или C_2H_5 (III). Пиридин образует с I комплекс, сильно диссоциированный при 25°; амиды, эфиры и нитрилы не поглощают I, являющийся лишь слабой к-той в смысле Льюиса. II — бесцветное твердое в-во, III имеет темную окраску, вызванную побочными р-циями. Характер спектров ядерного магнитного резонанса F^{19} в расплавленном I и в его р-рах в диметилформамиде указывает на образование октаковалентного комплекса, образующего 3 геометрич. изомера (1,8, 1,3 и 1,2) и способного к обмену амина по диссоциативному механизму, протекающему выше —180° с различной для различных изомеров скоростью. Выше 25° II сильно диссоциирован в р-ре. И. Рысс

17309. Метаниобат и метатанталат железа (II). Лапицкий А. В., Небылицын Б. Д., Вестн. Моск.

ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 2, 199—207

Безводные $Fe(NbO_3)_2$ (I) и $Fe(TaO_3)_2$ (II) получены спеканием смеси оксалата Fe (2+) и Nb_2O_5 или Ta_2O_5, взятых в мол. отношении 1 : 1, при т-рах соответственно 1150—1200° и 1300° в атмосфере CO_2. Методом радиоактивных индикаторов (Nb^{95}, Ta^{182} и Fe^{59}) определена растворимость (P) I и II при 25° и различных значениях pH в солянокислых р-рах, бидистиллате, р-рах KOH, K_2CO_3 и в 0,1 *M* $H_2C_2O_4$ и 0,1 *M* $(NH_4)_2C_2O_4$. P I в кислой среде значительно выше, чем в нейтр. и щел.; гидролиз I не наблюдается. При изменении pH от 1 до 12 P II возрастает в ~2 раза. P I и II в оксалатной среде несколько выше, чем в водн. р-рах. Определенная колориметрически P I равна $8{,}71\cdot10^{-4}$ *г/л*, II $5{,}95\cdot10^{-5}$ *г/л*, что согласуется с радиометрич. определениями. Установлено, что I и II, имеющие вид черных порошков, термически устойчивы и нелетучи при 1200°. Т-ра плавления I лежит в интервале 1200—1250°. Свойства I и II сопоставлены со свойствами метаниобатов и метатанталатов некоторых 2-валентных металлов. Малая P I и II позволила авторам предположить, что образовавшиеся в результате пирогенных процессов минералы Nb и Ta не подвергаются выщелачивающему действию вод (вадозных и ювенильных), и поэтому Nb и Ta не участвуют в заметной степени в процессах миграции элементов.

Ю. Муромский

17310. О фосфатах и арсенатах натрия и кальция. Герен (Sur les phosphates et les arséniates de sodium et de calcium. Guérin Henri), Chimie et industrie, 1957, 77, № 6, 1288—1291 (франц.; рез. англ., исп.)

В системе $P_2O_5 - Na_2O - H_2O$ образуются следующие соли: $3Na_3PO_4\cdot12H_2O\cdot NaOH$, $Na_3PO_4\cdot nH_2O$ с $n = 0$, 1/2, 6, 8, $Na_2HPO_4\cdot nH_2O$ с $n = 0, 2, 7, 8, 12$ молекулами воды, $Na_2HPO_4\cdot2NaH_2PO_4\cdot nH_2O$ с $n = 0, 2$, $NaH_2PO_4\cdot nH_2O$ с $n = 0, 2$, $NaH_5(PO_4)_2$, псевдосоль $Na_3PO_4[0{,}25NaOH\cdot11{,}75H_2O]$ и комплексные соли типа $[n(Na_3PO_4)\,mH_2O]NaX$, где X — Cl^-, NO_2 или ClO^-. В системе $As_2O_5 - Na_2O - H_2O$ получены следующие соли: $Na_2O\cdot3As_2O_5\cdot6H_2O$, $NaH_5(AsO_4)_2$, $NaH_2AsO_4\cdot H_2O$, $Na_2HAsO_4\cdot7H_2O$, $Na_3AsO_4\cdot12H_2O$, $[4(Na_3AsO_4\cdot12H_2O)]\cdot NaOH$ и $Na_3AsO_4\cdot nH_2O$ с $n = 8, 4, 3$. Если взять Na_2HAsO_4, NaOH и H_2O в таких соотношениях, чтобы получилась средняя соль, и перед введением NaOH прибавить хлорид, бромид или йодид Na, то образуются в-ва, аналогичные псевдосолям, в которых вместо NaOH фигурирует соответствующий галогенид. В этих соединениях, которые автор считает продуктами внедрения, 1 молекула NaCl приходится на 4 молекулы арсената, 1 молекула NaBr на 6—7 молекул арсената, 1 молекула NaJ на 7—8 молекул арсената. Следовательно, с увеличением молекулы возрастают трудности ее внедрения. Молекулы очень крупного размера вообще не образуют подобных соединений. При обычных т-рах выделены следующие арсенаты кальция: $CaH_4(AsO_4)_2$, $Ca_2H_2(AsO_4)_2\cdot nH_2O$ с $n = 2, 4, 6$, $5CaO\cdot2As_2O_5\cdot10H_2O$ и $Ca_3(AsO_4)_2\cdot10H_2O$ и $4CaO\cdot As_2O_5\cdot5H_2O$. В системе $CaO - P_2O_5 - H_2O$ установлено образование следующих соединений: $CaH_2(PO_4)_2\cdot nH_2O$ с $n = 0, 1$, $Ca_2H_2(PO_4)_2\cdot nH_2O$ с $n = 0, 2$, $[3Ca_3(PO_4)_2]\cdot Ca(OH)_2$. Между $Ca_2H_2(PO_4)_2$ и оксиапатитом выделен ряд соединений переменного состава с отношением $CaO : P_2O_5$ от 2 до 3,33.

Н. Полянский

17311. Изучение процесса дегидратации танталатов натрия и калия. Лапицкий А. В., Нишанов Д., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1516—1521

Изучен процесс обезвоживания (O) $Na_{14}Ta_{10}O_{32}\cdot29H_2O$ (I), $Na_8Ta_6O_{19}\cdot26H_2O$ (II) и $K_8Ta_6O_{19}\cdot18H_2O$ (III) с помощью весов Мак-Бена (изобарич. O при 17° и $pH_2O = 14{,}5$ *мм* рт. ст.), весов непрерывного взвешивания и пирометра Н. С. Курнакова. Для I, II и III найдено, что бо́льшая часть воды удаляется при 70—80°; остаточные кол-ва воды (5—7 молекул) удерживаются более прочно. У I наиболее прочно удерживается ~$1H_2O$ (до 300°). Термографически установлено существование промежуточных гидратов (ПГ): у I дигидрата при 178°; у II гидратов с 3,5 H_2O (92°), 2,5 H_2O (128°), 2 H_2O (170°) и 0,5 H_2O (238°); у III с 1,5 H_2O (236°) и 0,5 H_2O (320°). Рентгенографически показано, что I, II и III имеют сложную структуру, следствием которой является большое число линий на рентгенограммах. Образующиеся при дегидратации ПГ отличаются по своей кристаллич. форме от исходных солей. После полного O последних на рентгенограммах появляются линии безводн. $NaTaO_3$, получающегося при O II и I при 430 и ~400° соответственно, и $KTaO_3$, продукта O III (450°). Процесс окончательной дегидратации и термич. распада I, II и III может быть описан ур-ниями: $Na_{14}Ta_{10}O_{32}\cdot H_2O \rightarrow 10NaTaO_3 + 2Na_2O + H_2O$ и $M_8Ta_6O_{19}\cdot0{,}5H_2O \rightarrow 6MTaO_3 + M_2O + 0{,}5H_2O$, где M — Na или K. Обратное полное присоединение воды возможно лишь для гидратов, содержащих не менее 5—7 молекул H_2O; последние, вероятно, играют особую роль в структуре I, II и III.

Ю. Муромский

17312. Изучение системы кремний — азот. Глемзер, Бельц, Науман (Zur Kenntnis des Systems Silicium-Stickstoff. Glemser Oskar, Beltz Klaus, Naumann Peter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 291, № 1—4, 51—66 (нем.)

При нагревании Si в токе N_2 образуется лишь 1 нитрид состава Si_3N_4. Взаимодействие Si с N_2 начинается при 1200°, идет с заметной скоростью при 1230° и при 1400—1450° завершается за 17 час. Si_3N_4 может быть получен также действием NH_3 на Si при 1350° или разложением $Si(NH)_2$ при 1350°. Si_3N_4 может существовать в виде двух полиморфных модификаций: α-Si_3N_4 (I) и β-Si_3N_4 (II). Чистый I получается при разложении $Si(NH)_2$; при азотировании Si аммиаком образуется смесь I с небольшим кол-вом II. При действии N_2 на Si получаются смеси I и II, содержащие тем больше I, чем выше т-ра р-ции. II изотипичен Be_2SiO_4, но благодаря равноценности всех атомов Si элементарная ячейка меньше: для гексагон. ячейки ф. гр. C^2_{6h}, a 7,59 ± 0,01, c 2,90 ± 0,01 Å, $Z = 2$, ρ (рент.) = 3,21. Для гексагон. ячейки I a 7,76 ± 0,01, c 5,62 ± 0,01 Å, $Z = 4$, ρ (рент.) = 3,18. Для препаратов Si_3N_4, полученных в токе N_2 при 1230, 1400 и 1450° и содержащих смесь форм I и II, средняя величина d_4^{25} равна соответственно $3{,}08_6$, $3{,}18_3$ и $3{,}19_8$. Диэлектрич. проницаемость Si_3N_4, полученного при 1350°, $\varepsilon_{18} = 9{,}4$. Si_3N_4 хим. устойчив, не разрушается кипячением с конц. HCl и 50%-ным р-ром NaOH, конц. HNO_3 и HF действуют слабо. При нагревании в O_2 в течение 1,5 часа при 1400° окисляется лишь 50% навески Si_3N_4; Cl_2 при 350—420° действует слабо. Водяной пар разлагает нитрид по ур-нию $Si_3N_4 + 6H_2O = 3SiO_2 + 4NH_3$; за 4 часа при 1000 и 1200° разрушается соответственно 12 и 60% навески. При 700° и выше Si_3N_4 разлагается в присутствии Fe по ур-нию $Si_3N_4 = 2Si + 2N_2$. Кол-во разложившегося нитрида лимитируется растворимостью в Fe образующегося Si: при 730 и 1200° разложение прекращается, когда сплав содержит соответственно 0,24 и 0,50% Si. Так как обычно содержание Si в стали меньше этих величин, Si_3N_4 не может содержаться в неметаллич. включениях.

И. Слоним

17313. Сольвосистема фтористого водорода. 1. Качественный обзор кислот. Клиффорд, Бичел, Джэк. **2. Соли фторокислот. Сольволиз.** Клиффорд, Моррис. **3. Получение безводного тетрафторобората серебра.** Клиффорд, Конгприха. **4. Комплексы металлов в жидком HF.** Клиффорд,

Сарджент (The hydrogen fluoride solvent system. I. A qualitative survey of acids. Clifford H. F., Beachell H. C., Jack W. M. II. Salts of the fluoro acids. Solvolysis. Clifford A. F., Morris A. G. III. The preparation of anhydrous silver fluoroborate. Clifford H. F., Kongpricha S. IV. Metallic complexes in liquid HF. Clifford A. F., Sargent J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 1, 57—70; 71—75; 76—78; J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4041—4045 (англ.)

I. Качественно исследованы р-ции р-ров фторидов, способных с точки зрения теории сольвосистем быть к-тами в HF; значительная часть р-ров получена окислением взвеси элемента в HF действием ClF_3. Кислотные свойства фторидов охарактеризованы на основании действия их р-ров на металлы и на основании растворимости фторидов металлов MF_n в этих р-рах. Принято, что основные свойства MF_n растут в порядке CoF_2, MnF_3, $CrF_3 < HgF_2 < AgF_2 < CuF_2 < NiF_2$, $CoF_2 < CaF_2 < AgF < NaF$; для к-т характерно повышение конц-ии H_2F^+ вследствие связывания F^-. Исследование проведено в основном при охлаждении HF сухим льдом. Относительно наиболее сильной к-той является SbF_5; несколько более слабыми к-тами являются BF_3, AsF_5 и SnF_4. Кислотные свойства проявляются и следующими фторидами (каждая последующая группа характеризуется более слабыми кислотными свойствами: а) VF_5, MoF_6, WF_6, ReF_6, PF_5; б) NbF_5, TaF_5, GeF_4, TeF_6, JF_5; в) TiF_4, SiF_4, SeF_4. Из р-ров их в HF могут быть выделены Ag-соли фторокомплексов, большей частью нерастворимые. BeF_2, CrF_3, AlF_3 и SbF_3 являются амфотерными в-вами; CF_4, NF_3, OF_2 и ClF_3 — нейтральными; фториды щел. и щел.-зем. металлов, Ag^+ и Tl^+ являются сильными основаниями. Фториды Zn, Fe(3+) и Co(3+) не обладают амфотерными свойствами. Кислотные свойства фторидов могут проявляться при наличии незаполненных электронных орбит и усиливаются в одной группе периодической системы при возрастании отношения ионных радиусов элемента и F. Растворимость солей Ag уменьшается сверху вниз в обеих подгруппах IV и V групп; растворимость тетрафтороборатов уменьшается слева направо от Mg^{2+} к Co^{2+} и Cu^{2+} и при росте валентности металла; растворимость $NaBF_4$ и KBF_4 высока: для KBF_4 она равна ~ 1 *M* при 0°; малорастворимы $NaSbF_6$ и фтороарсенаты Pb и Hg.

II. Ряд солей фторокомплексов получен фторированием взвеси элемента в HF действием ClF_3 при т-ре сухого льда с последующим введением фторида металла, обладающего основными свойствами, и испарением р-ра в токе сухого воздуха до постоянного веса. Вычисленные из изменения веса составы остатков приведены ниже (условные обозначения: р.— растворим в HF, у. р.— умеренно растворим, м. р. — малорастворим): $AgPF_6$ р., $NaPF_6$ р., $Ba(PF_6)_2$ р., $NaAsF_6$ м. р., $Ba(HsF_6)_2$ у. р., $HgTeF_7$ у. р., р. смеси $MTeF_8$ (или $(MF)TeF_7$) и $M(TeF_7)_2$, где M — Ca или Ba, р. смеси $BaSeF_6$ и $BaHF_3$ (I), и $NaSeF_5$ и $NaHF_2$ (II), р. смесь $Ba(JF_6)_2$, $BaFJF_6$ и I, у. р. смесь $NaJF_6$ и II, р. смесь $Ba(GeF_5)_2$ и $BaGeF_6$, р. $NaGeF_5$. Соли относительно сильных к-т AsF_5 и PF_5 не подвергаются сольволизу; степень сольволиза возрастает в ряду $GeF_4 < < TeF_6 < JF_5 < SeF_4$, т. е. по мере ослабления силы к-т. Растворимость $NaSbF_6$ и KBF_4 в HF при 2° равна соответственно 0,2 и 0,48 *M*. При испарении р-ров фторидов металлов в HF выделены **I**, **II**, $LiHF_2$ и KHF_2.

III. $AgBF_4$ (III) получен с выходом 85% пропусканием BF_3 через р-р $AgNO_3$ в безводном HF при 0°; осадок III промыт действием HF и высушен сначала в токе N_2, затем в вакууме. III белое, чрезвычайно легко расплывающееся в-во. Все операции проведены в аппаратуре из полиэтилена и тефлона.

IV. Качественно исследованы р-ции ионов ряда металлов в жидком HF с многими аддендами. Не обнаружено образование комплексов Th^{4+} и Mg^{2+}, но Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+} и Pb^{2+} и в меньшей степени Fe^{2+} и Fe^{3+} образуют ряд комплексов; цвета комплексов сходны с характерными для водн. р-ров. CrF_3 растворяется в р-ре ацетоуксусного эфира, образуя зеленый р-р, испарение которого дает остаток с 23% Cr и 29% F; состав остатка не соответствует простому катионному комплексу. Результаты колич. изучения растворимости Ni в присутствии разных конц-ий CH_3CN при —10°, по мнению авторов, доказывают образование $[Ni(CH_3CN)]^{2+}$, константа неустойчивости которого равна $1,4 \cdot 10^{-3}$, и, возможно, $[Ni(CH_3CN)_{1+x}]^{2+}$. В области наивысших конц-ий CH_3CN наблюдается образование нерастворимого $Ni(CH_3CN)_nCNF_2$.

И. Рысс

17314. Координирование ненасыщенных соединений ионом серебра. IX. Твердые комплексы солей серебра с циклогексеном, α-пиненом и β-пиненом. X. Комплексы перхлората и нитрата серебра с алкинами. Коминс, Лукас (Coördination of silver ion with unsaturated compounds. IX. Solid complexes of silver salts with cyclohexene, α-pinene and β-pinene. X. Complexes of silver perchlorate and silver nitrate with alkynes. Comyns Alan F., Lucas Howard J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4339—4341; 4341—4344 (англ.)

IX. При смешении $AgClO_4$ (I) с избытком циклогексена (II) происходит экзотермич. р-ция образования $AgClO_4 \cdot 2C_6H_{10}$ (III), который может быть перекристаллизован из смеси II и ацетона; растворимость I в II при 25° равна 0,003 *г* в 100 *мл*; действием воды III разлагается с выделением слоя II. Аналогичным методом получены комплексы состава $AgClO_4 \cdot 2C_{10}H_{16}$ с α- (IV) и β-пиненом (V); т-ры плавления комплексов соответственно равны 77—78 и 107—109°, т. разл. $\sim$ 150 и 126°. Путем образования этих комплексов можно разделить IV и V и очистить их от примесей. При взбалтывании с водн. I только IV образует твердый комплекс. $AgNO_3$ (VI) образует с II кристаллы $AgNO_3 \cdot 2C_6H_{10}$, т. пл. 24—32°, и не реагирует с IV и V.

X. При 25° растворимость I в 2-бутине (VII), 2-пентине (VIII) и 3-гексине (IX) равна соответственно 0,10, 68 и 65%; растворимость VI в тех же р-рителях равна 0,78, 0,22 и 0,24%; вследствие медленности образования твердых комплексов только данные для системы I + VII являются равновесными. Р-ры I в VIII, содержащие 7,2 — 41% I, распадаются на 2 жидкие фазы. Давление диссоциации твердого $AgClO_4 \cdot 3C_4H_6$ при 0° равно 46 *мм* рт. ст. Частичным испарением р-ров выделены осадки $(AgClO_4)_3 \cdot C_5H_8$ и $(AgClO_4)_3 \cdot C_6H_{10}$. Из VI и VIII быстро образуется твердый $AgNO_3 \cdot 3C_5H_8$, превращающийся на воздухе в $AgNO_3 \cdot C_5H_8$; взбалтыванием измельченного VI и IX в течение 8 недель получен $AgNO_3 \cdot C_6H_{10}$. Комплекс VI и VII не выделен в чистом виде вследствие побочных р-ций восстановления VI. Все выделенные комплексы бесцветны. Часть VIII, см. РЖХим, 1957, 68567.

И. Рысс

17315. Изучение комплексов металлов с красителями. III. Комплексы двухвалентной меди с *о*-азофенолом. Йонассен, Гонсалес (Studies of metallated dye complexes. I. Copper (II) — *o*-azophenol complexes. Jonassen Hans B., Gonzales Elwood J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4282—4284 (англ.)

С применением спектрофотометрич. и кондуктометрич. методов показано, что комплекс Cu (2+) с *о*-азофенолом (A) образует с пропиленгликолем (П) в при-

сутствии KOH комплекс $[CuАП]^{2-}$, разлагающийся избытком щелочи с образованием иона $[Cu(OH)_5]^{3-}$. Выделить этот комплекс не удалось. Смешением р-ров KOH, $Cu(OH)_2$, П и А получен K[CuAOH]. Взаимодействием водно-спирт. р-ра $Cu(NO_3)_2$ с р-ром А в П получен $[CuAH_2O]$. Часть II см. РЖХим, 1955, 28748.

А. Москвин

17316. Комплексы двухвалентной меди с пиридином и их реакции с гидроксил-ионами. Лёйссинг, Хансен (The copper (II) — pyridine complexes and their reaction with hydroxide ions. Leussing D. L., Hansen R. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4270—4273 (англ.)

Потенциометрическим и спектрофотометрич. методами изучено образование комплексов в водн. р-ре Cu(2+) и пиридина (Py) в присутствии KNO_3 при 25° и ионной силе 1,0. Конц-ию свободного Py определяли с помощью измерения распределения Py между р-ром и толуолом. Равновесные конц-ии в водн. $(Py)_w$ и толуоловой $(Py)_{tol}$ фазах связаны ур-нием $(Py)_w = 0{,}373(Py)_{tol} + 0{,}064(Py)_{tol}^2$, справедливым при $(Py)_{tol} = 0{,}028—1{,}130\,M$. Показано что в системе Cu(2+) — Py образуется 5 комплексов состава $CuPy_n^{2+}$ с $n = 1, 2, 3, 4$ и 5; константы образования равны соответственно $3{,}92 \cdot 10^2$, $2{,}14 \cdot 10^4$, $8{,}5 \cdot 10^5$, $3{,}5 \cdot 10^6$ и $1{,}06 \cdot 10^7$. При прибавлении NaOH образуется димерный гидроксокомплекс по р-ции $2Cu^{2+} + 4Py + 2OH^- \rightleftarrows Py_2Cu(OH)_2CuPy_2^{2+} + 2H^+$ с константой образования $5{,}1 \cdot 10^{24}$. Для р-ции гидролиза $2CuPy_2^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows Py_2Cu(OH)_2CuPy_2^{2+} + 2H^+$ $pK = 11{,}5$. В спектре поглощения димера имеются максимумы при 625 и 320 *мμ*.

И. Слоним

17317. Спектрофотометрическое исследование реакции взаимодействия 1,8-диокси-2-(2′-оксиазобензол)-3,6-нафталиндисульфоната натрия с ионами магния. Толмачев В. Н., Ломакина Г. Г. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1600—1605 (рез. англ.)

Сняты спектры поглощения водн. р-ров, содержащих азокраситель 1,8-диокси-2-(2′-оксиазобензол)-3,6-нафталинсульфонат натрия (кислотный хромтемно-синий) (R) и $MgCl_2$ в аммиачном буферном р-ре при pH 9,0—12,7. Показано, что при pH > 10 в р-ре образуется лишь комплекс MgR_2^{6-}; константа равновесия р-ции $MgR_2^{6-} \rightleftarrows Mg^{2+} + 2R^{4-}$ равна $(3{,}1 \pm 1{,}3) \cdot 10^{-9}$. Молярный коэф. погашения комплекса MgR_2^{6-} при длинах волн 510 и 600 *мμ* равен соответственно 42 000 и 9000. Возможно, что при pH 10 образуется комплекс с отношением компонентов 1 : 1, но существование его точно не доказано. Предложена вероятная структура комплекса MgR_2^{6-}.

И. Слоним

17318. Комплексы щелочноземельных металлов с аденозинтетрафосфатом, глицерофосфатом и фруктозофосфатом. Шварценбах, Андерегг (Die Erdalkalikomplexe von Adenosintetraphosphat, Glycerophosphat und Fructosephosphat. Schwarzenbach G., Anderegg G.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1229—1231 (нем.; рез. англ.)

Определены константы образования комплексов Ca и Mg с аденозинтетрафосфатом (ATP), глицерофосфатом (GP) и фруктозофосфатом (FP) при 20° и ионной силе 0,1 (KCl). Для ATP, GP и FP $\lg K_{HZ} = \lg[HZ]/[H][Z]$, где Z — анион адденда, равны соответственно 6,79, 6,07 и 5,84; $\lg K_{MgZ}$ равны 4,22, 1,80 и 1,59, $\lg K_{CaZ}$ равны 1,66 и 1,47. Помимо того, для ATP определены $\lg\{[H_2Z]/[H][HZ]\} = 4{,}09$, $\lg\{[MgHZ]/[Mg][HZ]\} = 2{,}7$ и $\lg\{[MgHZ]/[H][MgZ]\} = 5{,}3$. Данные сопоставлены с известными для комплексов других аденозинфосфатов и трифосфата (РЖХим, 1953, 3291; 1957, 4102, 40878). Комплексы GP и FP сходны по устойчивости с комплексами аденозинмонофосфата (AMP), что подтверждает связывание ионов металлов фосфатными группами без участия остатка аденозина. В ряду от AMP к ATP непрерывно возрастает способность к присоединению протонов.

И. Р...

17319. О соединениях кадмия с мета- и пара-фенилендиамином. Федоров И. А., Балакаева Т. А. Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 790—804

При взаимодействии солей Cd с *м*- и *п*-фенилендиамином (Phn) получены соединения типа CdPhnX₂ (I): $Cd\,м\text{-}PhnSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, $Cd\,м\text{-}PhnCl_2$, $Cd\,п\text{-}PhnSO_4$, $Cd\,п\text{-}PhnCl_2$, и соединения типа $CdX_2 \cdot PhnX_2$ (II): $CdSO_4 \cdot 7м\text{-}PhnH_2SO_4 \cdot 12H_2O$, $CdSO_4 \cdot м\text{-}Phn \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $CdCl_2 \cdot м\text{-}PhnH_2Cl_2$, $CdCl_2 \cdot п\text{-}PhnH_2Cl_2$. Соединения типа I получаются в щел. среде, типа II — в кислой и нейтральной. Под действием к-т соли типа I переходят в соли типа II. Во всех полученных соединениях молекулы Phn легко замещаются на NH_3, En, C_5H_5N. Тиомочевина замещает Phn в солях типа II и в солях типа I с *м*-Phn, но не реагирует с молями типа I с *п*-Phn. Изучены криоскопия и электропроводность полученных в-в и показано, что в водн. р-ре все они полностью диссоциированы на ионы Cd^{2+}, X^- и $PhnH_2^{2+}$ или в молекулы Phn (тип I). Растворимость солей разных типов в воде весьма различна: типа II 11,6—36,8 *г* в 100 *г* H_2O, типа I 1,85—0,06 *г* в 100 *г* H_2O. Измерены плотности некоторых из полученных в-в и показано, что мол. объемы солей типа I с *п*-Phn меньше, чем I с *м*- и *о*-Phn, а мол. объемы солей типа II примерно одинаковы. Авторы считают, что соединения типа I имеют циклич. строение внутренней сферы, а соединения типа II — линейное расположение аддендов. Приведены соображения о возможных различиях в строении циклов с *м*-, *о*- и *п*-Phn.

В. Росоловский

17320. Комплекс $BF_3 \cdot N_2O_3$. Его применение для диазотирования и нитрования. Бакман, Хокама (The $BF_3 \cdot N_2O_3$ complex. Its use in diazotization and nitration. Bachman G. Bryant, Hokama Takeo), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4370—4373 (англ.)

При пропускании BF_3 через р-р N_2O_3 (I) в нитроэтане (II) при −70° (до исчезновения голубого цвета I) образовалась взвесь $BF_3 \cdot N_2O_3$ (III) в II; осадок отфильтрован без доступа влаги и промыт инертным р-рителем. III устойчивое бесцветное твердое в-во, нерастворимое во всех р-рителях, с которыми оно не реагирует (алканы, нитроалканы и полихлорзамещенные алканы); III сублимируется при комнатной т-ре; в запаянной трубке III не плавится до 300°; III энергично реагирует со всеми в-вами, с которыми реагирует I или BF_3. III является слабым нитрующим и энергичным нитрозирующим и диазотирующим агентом. Ароматич. амины в инертных р-рителях диазотируются действием III при комнатной или более низкой т-ре в течение нескольких минут. Образующиеся диазосоли выделяются в осадок; при термич. разложении их образуются фторарилы; эти соли способны к р-ций Гомберга — Бахмана и к р-циям сочетания с фенолами и т. п. Комплексу III приписано строение $(F_3B{\leftarrow}NO_2)^-(NO)^+$.

И. Рысс

17321. Продукты присоединения тиоэфиров и третичных аминов к трифенилбору. Бёме, Болль (Über Additionsverbindungen von Triphenylbor und Thioäthern oder tertiären Aminen. Böhme Horst, Boll Eckhart), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 291, № 1—4, 160—163 (нем.)

При взаимодействии тетрафенилбората натрия (I) с продуктами присоединения галогенов к тиоэфирам в метанольном р-ре образуются мол. соединения трифенилбора (II) с тиоэфирами по ур-нию $[R_2S{-}Br]^+Br^- + Na^+[B(C_6H_5)_4]^- \rightarrow [R_2S{-}Br]^+[B(C_6H_5)_4]^- \rightarrow C_6H_5Br + R_2S \cdot B(C_6H_5)_3$ (1). Получен ряд соединений этого типа. Трифенилбордиметилсульфид

2-я ТИПОГРАФИЯ
Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10

$(CH_3)_2S \cdot B(C_6H_5)_3$, т. пл. 180°, весьма устойчив, нерастворим в воде и органич. р-рителях, не разрушается на холоду разб. к-тами и щелочами. Трифенилбордиизопропилсульфид, (*изо*-$C_3H_7)_2S \cdot B(C_6H_5)_3$, т. пл. 165° (разл.),— белые кристаллы. Трифенилбортетрагидротиофен $CH_2—(CH_2)_2—CH_2S \cdot B(C_6H_5)_3$, т. пл. 132—133°, менее прочен, чем диметильное производное, пахнет тетрагидротиофеном. Продукт присоединения дибензилсульфида к II образуется в виде бесцветных кристаллов при −70°, при комнатной т-ре разлагается. Дифенилсульфид не присоединяется к II из-за стерич. препятствий. Непосредственное получение из компонентов продуктов присоединения тиоэфиров к II не удается. Мол. соединения II с третичными аминами получаются из компонентов, но лучше идет синтез в метанольном р-ре по р-ции, аналогичной (1). Из пиридиндибромида и I получен трифенилборпиридин; из триэтиламиндибромида и I синтезирован трифенилбортриэтиламин $(C_2H_5)_3N \cdot B(C_6H_5)_3$, т. пл. 177—178°. несколько менее устойчивый, чем пиридиновое производное. И. Слоним

17322. Щавелевокислые комплексы алюминия. Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1294—1305

Спектрофотометрически изучено комплексообразование в системе $Al^{3+}—C_2O_4^{2-}$ (в р-ре) в широком интервале pH. Приведены данные о поглощении $H_2C_2O_4$ в УФ-области и изменении поглощения при комплексообразовании. Изучены изомолярные серии $AlCl_3—H_2C_2O_4$ при постоянном в данной серии pH. При $[HCl] = 0{,}5$ *M* максим. отклонение от аддитивности наблюдается при $Al : C_2O_4 = 1 : 1$; при уменьшении $[H^+]$ наблюдается сдвиг максимума, и при pH 5 максимум наблюдается при $Al : C_2O_4 = 1 : 3$. Изучено направление движения ионов при электролизе; при pH 2 алюминий образует комплексный анион, по-видимому, $Al(C_2O_4)_2^-$. Обсуждена возможность образования $Al_2(C_2O_4)_3$ как недиссоциированного соединения. Обсуждены данные электролиза, мол. электропроводности, рассчитана степень диссоциации (~0,77). По мнению авторов, в системе $Al^{3+}—C_2O_4^{2-}$ не образуется значительных кол-в $Al_2(C_2O_4)_3$ в р-ре, так как это соединение диссоциирует на $AlC_2O_4^+$ и $Al(C_2O_4)_2^-$. Изучена зависимость поглощения при 265 $m\mu$ от конц-ии $H_2C_2O_4$ при постоянных $[AlCl_3]$ и $[HCl]$; рассчитана $K_1 = [Al^{3+}][C_2O_4^{2-}]/[Al_2C_2O_4^+] = 5 \cdot 10^{-8}$. Р-ры $Fe^{3+}—SCN^-$ (или салициловой к-ты) ослабляют светопоглощение при введении $C_2O_4^{2-}$; оно снова усиливается при введении Al^{3+}. При определенных условиях эксперимента расчет сложного равновесия упрощается. Из эксперим. данных рассчитано значение $K_1 = 5{,}5 \cdot 10^{-8}$. Теор. рассчитаны K_2 и K_3. Составлена номограмма равновесия, устанавливающая связь между следующими характеристиками системы: а) распределение алюминия между различными комплексными формами, б) pH и общая конц-ия $[H_2C_2O_4]$, в) конц-ия свободного Al. А. Бабко

17323. О некоторых, возможно, асимметрических соединениях трехвалентного галлия. Мёллер, Гран (Observations on some potentially asymmetric gallium (3) compounds. Moeller Therald, Grahn Edgar H.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 1, 53—56 (англ.)

Попытки расщепить $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$ (I) на оптич. изомеры с помощью фракционированной кристаллизации, осаждения, или экстрагирования солей I и оптически активных катионов не привели к успеху в связи с малой устойчивостью I (ион Ca^{2+} непосредственно осаждает CaC_2O_4 из р-ра I; непосредственно протекает и обмен $C_2O_4^{2-}$ в I, изученный с помощью оксалата, меченного C^{14}). Не удалось расщепить и $H[GaY(H_2O)]$, где Y — анион этилендиаминтетрауксусной к-ты, путем фракционированного экстрагирования L-бруциновой соли водой. Ион $[CoEn_3]^{3+}$ количественно осаждает I в виде желто-оранжевого кристаллич. $[CoEn_3][Ga(C_2O_4)_3]$, нерастворимого в воде, спирте, эфире, C_6H_6, CCl_4 и $CHCl_3$, но растворимого в 6 *M* HNO_3. И. Рысс

17324. Изучение щавелевокислого церия. Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 808—815

Изучена растворимость (Р) $Ce_2(C_2O_4)_3$ (I) в 0,12—2,0 н. HNO_3 при постоянной ионной силе $\mu = 2$. Из полученных данных рассчитано произведение растворимости $ПР = [Ce^{3+}]^2[C_2O_4^{2-}]^3 = (3 \pm 1) \cdot 10^{-26}$. Изучена Р I при избытке соли Ce ($5 \cdot 10^{-3}—1 \cdot 10^{-1}$ *M* $Ce(NO_3)_3$) в 0,055 *M* HNO_3 или 0,012 *M* $HClO_4$ при $\mu = 0{,}655$. Найдено, что при небольшом избытке Ce^{3+} (до ~10^{-3} *M* $Ce(NO_3)_3$) Р I несколько понижается, хотя остается более высокой, чем следует из ПР. При более высокой конц-ии $Ce(NO_3)_3$ Р сильно повышается. Повышение Р объяснено образованием комплексного катиона $CeC_2O_4^+$, константа нестойкости которого $K_{CeC_2O_4^+} = [Ce^{3+}][C_2O_4^{2-}]/[CeC_2O_4^+] = 0{,}9(\pm 0{,}3) \cdot 10^{-6}$. Приведены данные о Р I в 0,1 *M* $H_2C_2O_4$ при pH 1—8,5. Присутствие избытка $H_2C_2O_4$ уменьшает Р I при pH < 4, но при pH > 4 Р I сильно увеличивается. На основании этих данных рассчитана константа нестойкости комплексного аниона $Ce(C_2O_4)_2^-$, равная $K_{Ce(C_2O_4)_2^-} = [CeC_2O_4^+][C_2O_4^{2-}]/[Ce(C_2O_4)_2^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$. Показано, что эта величина приближенно соответствует вычисленной из обычного соотношения ступенчатых констант диссоциации. Изучена Р I в 0,12 *M* HNO_3 при введении в р-р различных катионов (нитраты K, Mg, Al, Fe) при $\mu = 2$. Р при действии солей повышается в приведенном ряду. Это объяснено хим. взаимодействием — связыванием ионов $C_2O_4^{2-}$ катионами Al^{3+} и Fe^{3+}. Теор. рассчитана Р I в присутствии солей Fe(3+) исходя из ПР и константы нестойкости оксалатного комплекса железа; расчет удовлетворительно совпадает с эксперим. данными. А. Бабко

17325. Монооксалатодиаквостибиат-ион. Нанда, Пани (Diaquo-mono-oxalato-antimony complex. Nanda Ch. B. N., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 481—485 (англ.)

При кипячении конц. р-ра $H_2C_2O_4$ (I) с Sb_2O_3, при обработке рвотного камня разб. I или при растворении небольшого кол-ва I в насыщ. водн. р-ре $SbCl_3$, нагревании до удаления HCl и осаждении эфиром получается комплексный оксалат сурьмы; после высушивания над конц. H_2SO_4 состав комплекса $SbOH \cdot C_2O_4 \cdot H_2O$ (II). По-видимому, координационное число Sb в II равно 4 и молекула H_2O входит во внутреннюю сферу. При 110—120° II теряет H_2O и превращается в $[Sb(OH)C_2O_4]$. II почти нерастворим в воде, но медленно гидролизуется. Измерена растворимость II в частично нейтрализованных р-рах I при 35° и различных pH и показано, что при растворении II в I образуется комплексный катион $[(H_2O)_2SbC_2O_4]^+$. II взаимодействует также с диоксалат-ионом, образуя диоксалатный комплексный анион $[Sb(C_2O_4)_2]^-$. Для р-ции $[C_2O_4Sb \cdot OH \cdot H_2O] + H^+ \rightleftarrows [(H_2O)_2Sb \cdot C_2O_4]$ $K = 1{,}65 \cdot 10^{-2}$; для р-ции $[C_2O_4 \cdot Sb \cdot OH \cdot H_2O] + HC_2O_4^- \rightleftarrows [Sb(C_2O_4)_2]^-$ $K = 2{,}88 \cdot 10^{-2}$. И. Слоним

17326. Соединения трихлорида сурьмы с водой и аммиаком. Дас, Пани (Aquo-ammino antimony chloride. Das H. K., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 4, 343—344 (англ.)

Насыщенный водн. р-р $SbCl_3$ помещали в атмосферу NH_3 и выдерживали 16 час. Полученное белое твердое в-во, нерастворимое в холодной воде и эфире, имело состав, близкий к $SbCl_3(NH_3)_3H_2O$. После 4-часового

выдерживания в тех же условиях состав осадка был $SbCl_3(NH_3)_2H_2O$. При действии NH_3 на эфирный р-р $SbCl_3$ осадок $SbCl_3 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ выпадал лишь через 3 суток. Наличие воды в последнем соединении авторы объясняют одновременной абсорбцией паров NH_3 и H_2O. В. Росоловский

17327. Нитратные комплексы Pb(2+) и гидролиз Pb(2+) в водных растворах. Мисра, Пани (Nitrato-lead^{II} complex and hydrolysis of lead^{II} in aqueous solution. Misra R. N., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 5, 393—398 (англ.)

Измерена растворимость $PbJO_3$ в р-рах $NaClO_4(S_0)$, $HClO_4(S)$, $NaNO_3(S_1)$, $HNO_3(S_2)$ и их смесях при 35° и ионной силе $\mu = 0{,}02$—$0{,}30$. Показано, что при одинаковой μ во всех случаях $S > S_0$, $S_2 > S_1$, из-за подавления гидролиза Pb(2+) в присутствии к-ты и $S_1 > S_0$, $S_2 > S$ вследствие образования нитратных комплексов Pb(2+). В нейтр. р-рах образуется главным образом комплекс $PbOHNO_3$, а в кислых — также и $PbNO_3^+$. Рассчитаны константы образования комплексов и гидролиза. И. Слоним

17328. Фенололовянные кислоты. Карбоннель (Sur les acides phénol-stanniques. Carbonnel Luce), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1561—1562 (франц.)

Для Sn^{4+} возможно образование октаэдрич. комплексов с координационным числом 6 с гибридизацией sp^3d^2. В дополнение к прежним исследованиям (Weinland, Maier, Z. anorgan. Chem., 1926, 150, 217) получен ряд солей комплексных фенололовянных к-т. Оранжево-желтый $[Sn(C_6H_3OHO_2)_3H_2](C_9H_7N)_2$ и светло-коричневый $[Sn(C_6H_3OHO_2)H_2]C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 3H_2O$ получены действием спирт. р-ров хинолина или соответственно цинхонина (I) (в форме водн. р-ра ацетата) на водн. р-р $SnCl_4$ (II) и пирогаллола. При аналогичной р-ции I и водн. р-ра II и пирокатехина (III) с последующим прибавлением небольшого кол-ва NH_3 получены осадки переменного состава, из которых перекристаллизацией из конц. водн. р-ра III выделен лимонно-желтый $[Sn(C_6H_4O_2)_3H_2]C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 3C_6H_4(OH)_2 \cdot H_2O$. Образование комплекса (IV) из диоксиазобензола (V) и II (3 : 1) доказано спектроскопич. путем при р-ции 0,001 *M* р-ров II и V в диоксане; приведены кривые спектров. Смешением спирт. р-ров V, II и пиридина (VI) или соответственно I получены соли IV с VI и V в виде фиолетово-красных порошков, нерастворимых в обычных р-рителях. А. Сергеев

17329. Синтез и анализ гетерополикислот германия. Моторкина Р. К., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 1, 92—105

Изучена устойчивость германомолибденовой $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ (I), германовольфрамовой $H_8[Ge(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ (II), германованадиймолибденовой $H_8[Ge(Mo_2O_7)_5(V_2O_6)] \cdot 28H_2O$ (III) и германованадийвольфрамовой $H_8[Ge(W_2O_7)_5(V_2O_6)] \cdot 28H_2O$ (IV) гетерополикислот в зависимости от конц-ий H^+. Полярографич. и колориметрич. методами установлено, что I наиболее полно образуется в присутствии 0,2—0,5 н. неорганич. к-т. II и IV наиболее устойчивы при pH 3, III — области конц-ии H^+ 0,20—0,28 н. Для синтеза I и II предложены методики, исходящие из кол-в GeO_2 (V), не превышающих 1 *г*. Для получения II растворяют $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в воде, нагревают р-р до кипения и нейтрализуют HNO_3 ($d = 1{,}14$). К р-ру добавляют V и HNO_3 до кислой р-ции, р-р кипятят 15—20 мин. и охлаждают, а затем переносят в делительную воронку, добавляют равный объем 60%-ной H_2SO_4 (VI) и 3-кратный объем $(C_2H_5)_2O$ (VII) без C_2H_5OH, встряхивают и отделяют эфират. Добавление VI повторяют несколько раз по 15—20 *мл*, отделяя каждый раз эфират. Избыток вольфрамовой к-ты из эфирата удаляют многократным добавлением равного объема воды, двойного объема 60%-ной VI и VIII и встряхиванием (до прекращения образования мути при разбавлении эфирата). Из р-ра эфирата удаляют VII продуванием воздуха при нагревании до 60—70° и оставляют кристаллизоваться в эксикаторе над VI. Выход 80,5%. Для синтеза растворяют V в воде, р-р упаривают и добавляют горячий профильтрованный водн. р-р парамолибдата натрия (VIII). К лимонно-желтому р-ру добавляют 9 н. VI до кислотности 0,3—0,4 н. Р-р кипятят 5 мин., охлаждают, переносят по частям в делительную воронку, добавляют 2-кратный объем VII и 9 н. VI порциями по 5 *мл* и подвергают экстрагированию, отделяя эфират. Последний разбавляют небольшим кол-вом воды и оставляют кристаллизоваться на воздухе. I выделяется в виде желтых кристаллов с выходом 91,7%. Разработаны методы синтеза III и IV. Для синтеза III растворяют V в кипящей воде, упаривают, прибавляют VIII и доводят конц-ию VI до 0,2 н. Образовавшийся р-р I нагревают на кипящей водяной бане и прибавляют к нему метаванадата Na (IX) в миним. кол-ве воды. В реакционной смеси конц-ию VI доводят до 0,2 н. и р-р упаривают и кипятят. Затем извлекают эфират, добавляя к небольшим порциям охлажденного р-ра в 2—3-кратном кол-ве и VI (1 : 1). К эфирату добавляют воду и оставляют кристаллизоваться на воздухе. III выделяется в виде прозрачных октаэдров темно-красного цвета, легкорастворимых в воде. Выход III 76,4%. Для получения IV растворяют V в воде, р-р упаривают и выливают в горячий водн. р-р паравольфрамата Na. Смесь нейтрализуют HNO_3 до pH 3, упаривают и кипятят. К этой смеси добавляют нейтр. водн. р-р IX. Р-р доводят до pH 3, упаривают и кипятят. Затем реакционную смесь переносят частями в делительную воронку, добавляют 1,5—2-кратный объем VII и VI (1 : 1) и отделяют эфират. Разбавив эфират равным кол-вом воды, отгоняют эфир. IV кристаллизуется в виде октаэдрич. оранжевых кристаллов с выходом 79,8%. Проверены наиболее рациональные методы анализа указанных гетерополикислот германия. Ю. Муромский

17330. Применение радиометрического метода анализа к изучению состава фосфорновольфраматов. Спицын Викт. И., Михеев Н. Б., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1167—1170

Для получения фосфорновольфрамата Na (I) использовано видоизменение ранее описанного метода (Раковский А. В., Никитина Е. А., Ж. общ. химии, 1931, 1, 240). Р-р дигидрофосфата Na в HNO_3, кол-во которой на 3—5% превышает теоретическое, вдвое разбавляют водой и нагревают до 50—80°. К полученному р-ру добавляют р-р Na_2WO_4 в двойном по весу кол-ве воды, нагретой до 50—70°. Образующаяся вольфрамовая к-та через 1—3 мин. растворяется, и р-р упаривают до образования пленки кристаллов I на поверхности. Кристаллы I отделяют от маточного р-ра, промывают небольшим объемом холодной воды, растворяют в воде и берут пробу для измерения активности P^{32} и W^{187}, использованных в качестве радиоактивных индикаторов. Метод радиометрич. анализа, примененный для определения отношения P : W в I, основан на значительном различии периода полураспада радиоактивных изотопов, индицирующих исследуемое соединение. Для расчета исходной активности обоих изотопов в препарате производят измерение активности исходных радиоактивных в-в и анализируемого в-ва. Дополнительные измерения тех же препаратов выполняют после распада значительной части короткоживущего изотопа. В отличие от общепринятых хим. методов радиометрич. анализ не требует предварительного разделения элементов.

С помощью предлагаемого метода показано, что при исходных соотношениях P : W = 1 : 12; 1 : 10 и 1 : 8 всегда получается предельный **I**, характеризующийся отношением P : W = 1 : 12. Н. Полянский

17331. Строение внутрикомплексных соединений ванадила. Джонс (Structure of the vanadyl chelates. Jones Mark M.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 8-9, 595—596 (англ.)

Автор полагает, что физ. и хим. свойства комплексов ванадила можно объяснить, если постулировать, что эти комплексы имеют конфигурацию тетрагон. пирамиды с атомами O в вершине пирамиды; этому строению соответствует гибридизация d^2sp^2 или d^3p^3. И. Рысс

17332. π-Комплексы переходных металлов. II. Замещенные соединения дибензолхрома. Зейсс, Хервиг (π-Komplexe der Übergangsmetalle II. Substituierte Di-benzol-chrom — Verbindungen. Zeiss Harold H., Herwig Walter), Liebigs Ann. Chem., 1957, **606**, № 1—3, 209—215 (нем.)

Выделены комплексы, содержащие катионы $[R(C_6H_5)Cr(C_6H_5)R']^+$, или A+, где R=R′ = H (**I**), C_6H_5 (**II**), D (**III**) и R=H, R′=C_6H_5 (**IV**), а также незаряженные комплексы A^0. К эфирному р-ру C_6H_5MgBr (**V**) при —10° в токе N_2 в течение 2 час. прибавляли $CrCl_3$; после перемешивания к смеси прибавляли воду (или, для получения **III**, D_2O) и подкисляли смесь 4 н. H_2SO_4; смесь содержит желтый эфирный слой, зелено-желтый водн. слой и коричневую соль. Последнюю промывали водой до получения бесцветного фильтрата; из р-ра остатка в $CHCl_3$ введением $Na[B(C_6H_5)_4]$ (**VI**) осаждали оранжево-красный $II+B(C_6H_5)_4^-$. Водн. вытяжку эфирного слоя, смешанную с водн. слоем, и водн. вытяжку коричневой соли объединяли и экстрагировали $CHCl_3$; после нейтр-ции водн. слоя и введения **VI** осаждали желтый $I+[B(C_6H_5)_4]^-$. Хлороформную вытяжку экстрагировали водой до обесцвечивания; из водн. слоя введением **VI** осаждали желто-оранжевый $IV+[B(C_6H_5)_4]^-$. Для получения I^0 или III^0 соответствующие тетрафенилбораты растворяли при нагревании в смеси ацетона, конц. HCl и воды; ацетон отгоняли при постепенном прибавлении воды, р-р отфильтровывали, подщелачивали р-ром NaOH и восстанавливали в атмосфере N_2 введением щел. р-ра $Na_2S_2O_4$; выпадающие коричневые хлопья I^0 или III^0 извлекали бензолом, сушили KOH и, после отгонки C_6H_6, сублимировали при 150°/20 *мм*; т. пл. I^0 282—284. При пиролизе I^0 и III^0 при 250—300° образуются Cr и $(C_6H_5)_2$ или, соответственно, $(C_6H_4D)_2$. Приведены ИК-спектры тетрафенилборатов I+ и III+. Предложена схема р-ции образования комплексов типа A+: $2V + CrCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_2 + CrCl + 2MgBrCl$; $2V + CrCl \rightarrow (C_6H_5MgBr)_2CrCl$ (**VII**); **VII** + **V** + $CrCl_3 \rightarrow CrCl + 2MgBrCl + (C_6H_5MgBr)(C_6H_5C_6H_5)CrCl$ и т. д. Часть I см. РЖХим, 1958, 7383. И. Рысс

17333. К химии карбонилов металлов в жидком аммиаке. II. О реакциях гексакарбонилов группы хрома со щелочными и щелочноземельными металлами. Беренс, Вебер (Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak. II. Über die Reaktionen der Hexacarbonyle der Chromgruppe mit Alkali- und Erdalkalimetallen. Behrens H., Weber R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 1—4, 122—130 (нем.)

При прибавлении р-ра металлич. Na в жидком NH_3 к взвеси $Cr(CO)_6$ в жидком NH_3 происходит восстановление по ур-нию $Cr(CO)_6 + 2Na \rightarrow [Cr(CO)_5]Na_2 + CO$ и образуется $[Cr(CO)_5]Na_2$ (**I**), растворимый, в отличие от $Cr(CO)_6$, в жидком NH_3. При р-ции выделяется лишь 5—10% от теоретич. кол-ва CO, остальная CO связывается с Na и образует осадок NaCO. Одновременно происходит катализируемый **I** процесс образования $NaNH_2$ (часть I, РЖХим, 1956, 39312); частично растворимый в жидком NH_3 амид загрязняет получающийся **I**. Комплекс **I** сравнительно устойчив в атмосфере N_2; на воздухе поглощает пары воды, причем окраска из желтой становится оранжевой, и быстро окисляется затем до зеленых продуктов, производных Cr(3+). **I**, содержащий примеси NaCO и $NaNH_2$, весьма пирофорен. **I** растворяется в безводн. ацетоне и пиридине. При действии воды на **I** вначале образуется $[Cr(CO)_5H]^-$, который может быть выделен в виде нерастворимой в воде и растворимой в ацетоне соли состава $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3][Cr(CO)_5H]_2$ действием водн. р-ра *трис*-(*о*-фенантролин-ферросульфата или в виде аналогичных солей с Ni(2+) или Co(2+). При дальнейшем гидролизе **I** образуется $Cr(CO)_5H_2$, расщепляющийся затем на H_2 и $\{Cr(CO)_5\}$; вследствие взаимодействия $[Cr(CO)_5H]^-$ с $\{Cr(CO)_5\}$ в р-ре образуются также двухъядерные комплексы с анионом $[Cr(CO)_{10}H]^-$. Продукты, аналогичные **I**, получаются также при восстановлении $Cr(CO)_6$ в жидком NH_3 р-рами металлич. Li, Ca и Ba; $[Cr(CO)_5]Ca$ и $[Cr(CO)_5]Ba$ растворимы в жидком NH_3 меньше, чем **I**. $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$ восстанавливаются металлич. Na и дают соединения, аналогичные **I**, по менее растворимые в жидком NH_3. И. Слоним

17334. Комплексные фториды. Часть IX. Параметры решеток и инфракрасные спектры фторсульфонатов. Шарп (Complex fluorides. Part IX. The lattice constants and infrared spectra of the fluorosulphates. Sharp D. W. A.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3761—3764 (англ.)

Измерены дебаеграммы MSO_3F, где M—K (**I**), Rb (**II**), NH_4 (**III**), Na (**IV**) и Ag (**V**). **I** — **III** изоморфны перхлоратам; параметры ромбич. ячеек (ф. гр. *Pnma*) для них соответственно равны: *a* (± 0,03) 8,57, 9,21 и 8,79; *b* (±0,05) 5,93, 5,80 и 6,07; *c* (±0,03) 7,36, 7,67 и 7,32. Дебаеграммы **IV** и $NaClO_4$ сходны, но соли, повидимому, неизоморфны (вследствие деформации SO_3F^- ионом Na^+). Дебаеграммы **V** и **I** резко различны; связь Ag^+ и SO_3F^-, по-видимому, частично ковалентна. Измерены ИК-спектры **I** — **V**, сопоставленные с ИК-спектром $(C_6H_5)_3CSO_3F$ (РЖХим, 1957, 65493) и спектром комб. расс. р-ра $NaSO_3F$ (РЖХим, 1957, 50451). Данные указывают на деформацию SO_3F^- в **IV** и **V**, на наличие водородной связи между NH_4^+ и атомом O иона SO_3F^- в **III** и на наличие водородной связи между H_2O и атомами O иона SO_3F^- в водн. р-рах. ИК-спектры SO_3F^- и изоэлектронного ему ClO_3F обладают значительным сходством. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 65493. И. Рысс

17335. Взаимодействие нитрозилкарбонилов железа и кобальта с триарилфосфитами и триарилфосфинами, -арсинами и -стибинами. Малатеста, Аранео (The interaction of iron and cobalt nitrosyl carbonyls with triaryl phosphites and triaryl-phosphines, -arsines, and -stibines. Malatesta L., Aràneo A.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3803—3805 (англ.)

Действием конц. р-ров триарилфосфитов или триарилфосфинов, -стибинов или -арсинов в толуоле на $Fe(NO)_2(CO)_2$ (**I**) в атмосфере N_2 получены следующие соединения (в скобках приведены т. пл. в °C): $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$ (194), $Fe(NO)_2(P(OPh)_3)_2$ (62—72) и $Fe(NO)_2(CO)R$, где R—$AsPh_3$(100—110, разл.), $As(n\text{-}C_6H_4CH_3)_3$ (∼130, разл.), $SbPh_3$ (105—115, разл.), $Sb(n\text{-}C_6H_4CH_3)_3$ (∼110, разл.) (Ph—C_6H_5). Аналогичным методом из $Co(CO)_3NO$ (**II**) получены: $Co(NO)\text{-}COR_2$, где R—$P(Ph)_3$ (130) или $P(OPh)_3$ (86), и $Co(NO)(CO)_2R$, где R—$As(n\text{-}C_6H_4CH_3)_3$ (125, разл.), $As(n\text{-}C_6H_4Cl)_3$ (∼135, разл.), $SbPh_3$ (100), $Sb(n\text{-}C_6H_4CH_3)_3$ (∼135, разл.) и $Sb(n\text{-}C_6H_4Cl)_3$ (∼150, разл.). Третичные ароматич. фосфины замещают в **I** и **II** две молекулы CO, а арсины и стабины — только одну.

Не удалось получить продуктов замещения трех CO в II. Полученные соединения окрашены в цвета от желтого до кирпично-красного; они диамагнитны и мономерны в бензольных р-рах. Соединения Co устойчивы на воздухе, соединения Fe легко окисляются. И. Рысс

17336. **Обмен сульфат-ионов в водных растворах ацидоаммиакатов трехвалентного кобальта. Фиалков Я. А., Панасюк В. Д.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, 1, 124—127

Изучен обмен ионов SO_4^{2-} между внешней и внутренней координационными сферами комплексов $[Co(NH_3)_5SO_4]HSO_4 \cdot 2H_2O$ (I) и $[Co(NH_3)_4H_2OSO_4]HSO_4 \cdot 1{,}5H_2O$ (II) в водн. р-рах с использованием в качестве радиоактивного индикатора S^{35}. Показано, что в р-рах I обмен, почти отсутствующий при 30°, быстро возрастает при повышении т-ры. Обмен ионов SO_4^{2-} в этих р-рах хорошо описывается ур-нием кинетики 1-го порядка. При увеличении конц-ии I в р-ре в 10 раз скорость обмена увеличивается в 2 раза, на основании чего авторы делают вывод о бимолекулярном механизме процесса обмена. Конц-ия внешнесферных ионов SO_4^{2-} не влияет на скорость изотопного обмена. На основании полученных данных авторы делают предположение, что обмен в р-рах I протекает через промежуточное образование аквопентамминкобальти-иона. Обмен в р-рах II протекает быстрее, чем в р-рах I. Наблюдается более резкое возрастание скорости обмена с т-рой, что, по мнению авторов, указывает на более высокую лабильность SO_4^{2-} во внутренней сфере II, чем во внутренней сфере I. Для р-ров II наблюдается некоторый рост скорости изотопного обмена с увеличением конц-ии ионов SO_4^{2-}. Авторы высказывают предположение, что 1-й стадией процесса изотопного обмена ионов SO_4^{2-} в водн. р-рах II является, так же как и в р-рах I, акватация комплексного иона. В. Шмидт

17337. **Разделение изомеров комплексов металлов с помощью ионообменных смол. II. О дихлоро-бис-этилендиаминкобальти- и диродонато-бис-этилендиаминкобальти-ионах. Мори, Сибата, Нанасава** (Trennung von Metalkomplexisomerien mit Ionenaustauscher. II. Über Dichloro-bis-äthylendiamin-kobalt (III)- und Dirhodanato-bis-äthylendiaminkobalt (III)-ionen. Mori Motoshichi, Shibata Muraji, Nanasawa Masatoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 9, 947—950 (нем.)

Разделение изомеров производилось на колонке со смолой амберлит IR-120 в Na-форме. Через колонку пропускали 5 *мл* 10^{-2} *M* р-ра комплекса и после промывания водой элюировали 0,5 *M* р-ром NaCl. Фракции элюата имели объем 10 *мл*. При разделении изомеров $[CoEn_2Cl_2]^+$ (I) *транс*-форма появлялась в 6-й фракции, достигала наивысшей конц-ии в 7-й и почти отсутствовала в 10-й. *Цис*-форма появлялась в 10-й фракции и достигала наивысшей конц-ии в 12-й. При разделении изомеров $[CoEn_2(SCN)_2]^+$ (II) наивысшая конц-ия *транс*- и *цис*-форм достигалась соответственно в 5-й и 14-й фракциях. При разделении изомеров $[CoEn_2(NO_2)_2]^+$ (III) наивысшие конц-ии *транс*- и *цис*-форм установлены соответственно в 6-й и 17-й фракциях. В соответствии с ранее опубликованными данными, *транс*-изомер элюируется легче, чем *цис*-изомер (часть I, РЖХим, 1958, 4095). Сродство к ионообменнику изменяется в следующих рядах: I > III > > II для *транс*-форм и III > II > I для *цис*-форм. Описан способ получения *цис*-изомера II, состоящий в добавлении KSCN к водн. р-ру $[CoEn_2CO_3]Cl \cdot H_2O$, подкислении смеси уксусной к-той и последующем концентрировании р-ра. Соль перекристаллизовывают из разб. HCl, а затем из воды. Н. Полянский

17338. **Потенциометрическое изучение состава ферроцианидного комплекса никеля. Саксена** (Potentiometric studies on the composition of nickel ferrocyanide complex. Saxena Ram Sahai), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 6, 471—474 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования с феррицианидным электродом изучено образование ферроцианида Ni при титровании р-ра $NiSO_4$ р-ром $K_4Fe(CN)_6$ и обратном титровании. Потенциометрич. кривые имеют правильную форму с точкой перегиба при отношении $K_4Fe(CN)_6 : NiSO_4$, близком к 7:8, что указывает на образование двойной соли состава $4Ni_2Fe(CN)_6 \cdot 3K_4Fe(CN)_6$. Некоторое отклонение точки перегиба от отношения 7 : 8 связано с гидролизом и адсорбцией образующихся ионов Ni^{2+} и $Fe(CN)_6^{4-}$ на комплексе. Прибавление до 20 об. % спирта к р-ру несколько уменьшает величину скачка потенциала и приближает наблюдаемую точку эквивалентности к рассчитанной благодаря подавлению адсорбции и гидролиза. И. Слоним

17339. **Действие хлористого водорода на никелевое и палладиевое производные диметилглиоксима. Исправление. Шарп, Уэйкфилд** (The action of hydrogen chloride on the nickel and palladium derivatives of dimethylglyoxime — a correction. Sharpe A. G., Wakefield D. B.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3323 (англ.)

В результате исследования дебаеграмм установлено, что описанные ранее (РЖХим, 1957, 60335) как $[Pd(DH_2)_2Cl_2]$ и $[Pd(DHCOCH_3)_2Cl_2]$ в-ва являются смесями диметилглиоксима (DH_2) и $[Pd(DH_2)Cl_2]$ (I), или соответственно диацетилдиметилглиоксима и I. Чистый бледно-желтый I выделен действием холодной конц. HCl на $Pd(DH)_2$. Комплекс I не реагирует с CH_3COCl; р-р I в ацетоне не проводит тока. Комплекс этилметилглиоксима (RH_2) состава $[Pd(RH_2)Cl_2]$ получается действием HCl на $Pd(RH)_2$, а также действием избытка K_2PdCl_4 на кислый р-р RH_2. Существование $[Ni(DH_2)_2Cl_2]$ подтверждено. И. Рысс

17340. **Тригалогениды этилендиаминплатины. Уотт, Мак-Карли** (The ethylenediamineplatinum trihalides. Watt George W., McCarley Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4585—4589 (англ.)

$PtEnBrJ_2$ (I) получен в виде осадка бронзового цвета смешением р-ров $[PtEnBr_2]$ и $[PtEnJ_4]$ в диметилформамиде и немедленным разбавлением смеси водой. Дебаеграммы $PtEnX_3$, где X — Cl (II), Br (III) или J (IV), указывают на изоморфность этих комплексов. Методы получения, физ. свойства (в том числе и спектры поглощения) и хим. свойства II, III и IV доказывают, что эти соединения не содержат Pt (3+). Предположено, что II — IV и, вероятно, I являются полимерами, содержащими чередующиеся группы $[PtEnX_2]$ и $[PtEnX_4]$, связанные мостиками из X. Обсуждены возможные причины необычного изменения цвета комплексов при их растирании. И. Рысс

17341. **Новые данные о получении 2,5-ди-(α-пиридил)-пиррола и химии его комплексов. Хейн, Бейерлен** (Weitere Beiträge zur Darstellung und Komplexchemie des 2,5-Di-(α-pyridylpyrrols). Hein Fr., Beierlein Ursula), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, **96**, № 8—9, 401—421 (нем.)

Усовершенствован ряд стадий описанного ранее (РЖХим, 1955, 31647) синтеза 2,5-ди-(α-пиридил)-пиррола (НА). а) Для получения пиколиновой к-ты 1 моль α-пиколина в 200 *мл* воды нагревают до 80° и к нему при перемешивании отдельными порциями прибавляют 2 моля мелкоизмельченного $KMnO_4$; после введения каждой порции $KMnO_4$ дают смеси охладиться до 80°. Затем нагревают смесь и отфильтровывают осадок MnO_2. б) Декарбоксилирование 2,5-ди-(α-пиридил)-пиррол-3,4-дикарбоновой к-ты (I) проводят нагреванием 4 *г* I в 10 *г* свежеперегнанного моноэтаноламина до кипения в течение 1,5 час., охлажд.

р-р вливают при перемешивании в 300 *мл* воды; после стояния в течение ночи отфильтровывают осадок НА, промывают его водой и сушат в вакууме. Очистку НА производят осаждением водой р-ра А в ацетоне или метаноле. НА легко растворяется в конц. сильных к-тах, образуя флуоресцирующие синим светом р-ры, из которых выделены $[AH_3]X_2$, где X—Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, CH_3COO^-, 0,5 SO_4^{2-}; нитрат и, особенно, перхлорат мало растворимы. Получены внутрикомплексные соединения $[MA_2]$, где M — Fe (II), Co (III), Ni (IV), Zn (V) и Cd (VI); они нерастворимы в воде, петр. эфире и циклогексане; растворимы в C_6H_6 и CCl_4, сублимируются в вакууме. Т-ра плавления II 168°, он чрезвычайно легко окисляется на воздухе. Эффективные магнитные моменты μ **II**, **III** и **IV** соответственно равны 4,5 ± 0,1, 4,8 ± 0,1 и 3,2 ± 0,1 μ_B. Комплексы **II** и **III** окрашены в светло-красный цвет, **IV** — в золотисто-желтый до коричневого, **V** и **VI** — в желтый. Комплексы **III** и **IV** получены р-циями спирт. р-ра НА с безводн. ацетатами металлов; при получении других комплексов применимы конц. водн. р-ры ацетатов. Получены также лимонно-желтый нерастворимый в C_6H_6 и спирте [AgA], т. пл. 216°, и коричневый $[CuA_2HA]$, т. пл. 155—156°, в котором НА и А, по-видимому, играют роль бидентатных аддендов. Действием НА на $FeCl_2$ в присутствии воздуха получены сине-черные кристаллы Cl_2FeA невыясненного строения, вероятно содержащие Fe(3+). Р-циями НА с $FeCl_3$ и $CrCl_3$ не удалось получить определенных соединений. Из 2,5-ди(α-пиридил)-3,4-дикарбэтоксипиррола (НБ) и $FeCl_2$ или $CrCl_2$ в атмосфере тщательно обескислороженного азота получены легко окисляющийся темнокрасный $FeБ_2$, т. пл. 208°, μ = = 5,0 ± 0,1 и темно-коричневый $CrБ_2$. И. Рысс

17342. Определение ступенчатых констант образования спектрофотометрическим методом. Ньюман, Хьюм (Determination of successive formation constants by spectrophotometry. Newman Leonard, Hume David N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4571—4576 (англ.)

Разработан общий метод расчета ступенчатых констант образования комплексов по спектрам поглощения р-ров. Выведено ур-ние для поглощения в р-ре, содержащем комплексообразующий атом и 2 аддендa, в случае, когда образуются смешанные комплексы, причем одновременно имеется 3 компонента, участвующих в поглощении. При этом могут быть получены 4 ступенчатых константы нестойкости и соответствующие коэф. экстинкции. Системы, в которых имеются более 3 одновременно поглощающих компонентов, но поддаются прямому расчету; в случае наличия лишь 2 компонентов ур-ния упрощаются. Более простые выражения получаются, как следствия общего ур-ния, также и при наличии в р-ре 1 аддендa и при большом избытке одного из компонентов. В наиболее благоприятных случаях удается определить до 6 констант. Для расчета констант по предлагаемому методу измеряют поглощение р-ра при различных соотношениях компонентов и строят графики ур-ний, приведенных к линейному виду. Линейность получаемых графиков указывает на правильность расчета; по углам наклона и отрезкам, отсекаемым прямыми, определяют параметры ур-ний, состав и константы образования комплексов и соответствующие коэф. экстинкции. И. Слоним

17343. Метод потенциометрической площади. I. Новый метод изучения реакций в растворах. Метод потенциометрической площади. II. Приложение к системам из двух компонентов: бораты, ванадаты, оксалат магния. III. Приложение к изучению соединений яблочной и лимонной кислот с медью. IV. Приложение к изучению соединений винной и гликолевой кислот с медью. Лефевр (Méthode de la surface potentiométrique. I. Nouvelle methode d'étude des réactions en solution. II. Application à l'étude de systèmes à deux composants: borates, vanadates, oxalate de magnésium. III. Application à l'étude des composés maliques et citriques du cuivre. IV. Application à l'étude des composés tartriques et glycoliques du ouivre. Lefebvre Jean), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 7—8, 553—566; 567—580; 581—600; 601—619 (франц.)

I. Предлагается общий метод потенциометрич. изучения многокомпонентной системы в случае, когда непосредственному измерению поддается лишь потенциал электрода, обратимого относительно одного из компонентов. Изучают в общем случае водн. р-р ряда в-в A, B, ..., Z, кол-ва которых равны соответственно *a*, *b*... *x* молей, общее кол-во частиц *N*, объем р-ра *V*. Измеряют потенциал *p*Z электрода, обратимого относительно Z в функции от *x* (с помощью потенциометрич. титрования), и определяют площадь под потенциометрич. кривой в координатах *p*Z—*x*. Показано, что, в соответствии с ур-нием Гиббса — Дюгема, потенциометрич. площадь $S = -a\lg[(A)/(A)_0] - -b\lg[(B)/(B)_0] + ... + xpZ + 0{,}43(N - N_0)$, где $(A)_0$, $(B)_0$... ...N_0 — конц-ии компонентов и число частиц в исходном р-ре, (A), (B)...*N* — то же в конце титрования. Проделав ряд титрований при различном составе исходного р-ра, находят значения частных производных *S* по *a*, *b*... и по *V*. Этого достаточно, чтобы определить потенциалы всех остальных компонентов (недоступные прямому измерению) и число частиц в р-ре с помощью ур-ний $pA - pA_0 = \partial S/\partial a$; $pB - pB_0 = = \partial S/\partial b ... N - N_0 = \partial S/\partial \lg V$. Применение метода потенциометрич. площади возможно для любой системы, если только равновесия в ней обратимы и ионная сила не изменяется при титровании. Последнее условие может быть обеспечено прибавлением избытка индифферентного электролита. Рассмотрено приложение метода к обменным р-циям, процессам растворения осадка и комплексообразования.

II. По кривым потенциометрич. титрования смесей H_3BO_3 и метабората р-ром NaOH в присутствии 2 н. NaCl при 29° определена константа диссоциации H_3BO_3 p*K* = 8,53. При малом кол-ве к-ты в смеси в р-ре имеют место равновесия $2BO_2^- + H^+ \rightleftarrows B_2O_4H^-$ $(1/K = 1{,}26 \cdot 10^9)$ и $4BO_2^- + 2H^+ \rightleftarrows B_4O_7^{2-}$ $(1/K = 1{,}1 \cdot \cdot 10^{20})$. В более кислой среде образуются также ионы $B_5O_8^-$. Сняты кривые потенциометрич. титрования р-ров $NaVO_3$ различных конц-ий р-ром NaOH при 20° в присутствии 2 *M* $NaClO_4$. Показано, что метаванадат-ионы в р-ре находятся в форме $V_4O_{12}^{4-}$. Превращение метаванадата в пированадат при прибавлении щелочи идет по ур-ниям $^1/_4V_4O_{12}^{4-} - H^+ \rightleftarrows VO_4H^{2-}$ $(1/K = 0{,}7 \cdot 10^{-10})$ и $^1/_2V_4O_{12}^{4-} - 2H^+ \rightleftarrows V_2O_7^{4-}$ $(1/K = = 8{,}7 \cdot 10^{-20})$, причем образуются два промежуточных комплекса $^1/_2V_4O_{12}^{4-} - H^+ \rightleftarrows V_2O_7H^{3-}$ $(1/K = 1 \cdot 10^{-10})$, $V_4O_{12}^{4-} - 2H^+ \rightleftarrows V_4O_{13}^{6-}$ $(1/K = 5 \cdot 10^{-18})$. Криоскопич. титрование подтверждает образование комплексов $V_2O_7H^{3-}$ и $V_4O_{13}^{6-}$. В системе $C_2O_4^{2-} - Mg^{2+}$ невозможно прямое определение потенциала ни для одного из компонентов. В этом случае пользуются «потенциометрич. индикатором» — ионом H^+, который реагирует с одним из компонентов. По кривым титрования р-ров MgC_2O_4 в 1 *M* KNO_3 при 27° рассчитаны величины *S* и показано, что образуется лишь 1 комплекс состава $[MgC_2O_4]$, константа диссоциации которого равна $1{,}02 \cdot 10^{-2}$.

III. Изучено изменение pH и с помощью Cu-электрода изменение *p*Cu при титровании р-ров, содержащих Cu^{2+} и оксикислоты: яблочную (MaH_2), лимонную (CtH_3), винную (TH_2), гликолевую (GH). Измерения производились при 20° в присутствии избытка (1—

4 *M*) $NaClO_4$. В дополнение к потенциометрич. методу состав и устойчивость комплексов изучались спектрофотометрич. и криоскопич. методами. Показано, что в нейтр. (pH 6—8) р-рах, содержащих Cu^{2+} и Ma^{2-}, образуется синий прочный комплекс состава $[Ma_2Cu_2(OH)_2]^{2-}$ с константой диссоциации $pK = 28,9$. В кислой среде (pH 1,8—3,3) образуются сине-зеленые комплексы [MaCu] $pK = 3,4$) и $[(MaH)_2Cu]$ ($pK = 11,8$), а при избытке Ma^{2-} также комплекс $[Ma_2Cu]^{2-}$ ($pK = 6,2$). В щел. среде $[Ma_2Cu_2(OH)_2]^{2-}$ переходит в сине-фиолетовый $[Ma_2Cu(OH)_2]^{4-}$ ($pK = 18$). В системе Ct^{3-}—Cu^{2+} в нейтр., слабокислой и слабощел. средах образуется весьма прочный комплекс $[Ct_2Cu_2(OH)_2]^{4-}$ ($pK = 33,2$) и имеется небольшое кол-во [CtCu(OH)]. В кислой среде при $pH < 4$ образуется $[Ct_2Cu_2]^{2-}$ ($pK = 12,8$), при разбавлении переходящий в $[CtCu]^-$ ($pK = 5,2$), а при большом избытке Ct^{3+} в $[Ct_2Cu]^{4-}$ ($pK = 8,4$) и $[(CtH)_2Cu]^{2-}$ ($pK = 15$). В щел. среде устойчив комплекс $[Ct_2Cu(OH)_2]^{6-}$ ($pK = 17,8$).

IV. В системе T^{2-} — Cu^{2+} образуется осадок труднорастворимого тартрата (произведение растворимости $10^{-5,68}$). В равновесии с ним в кислой среде в р-ре находится нейтр. комплекс [TCu] ($pK = 3,2$). В области pH 5—8 весьма устойчив конденсированный комплекс $[T_6Cu_8(OH)_{10}]^{6-}$ ($pK = 133,1$). В слабощел. среде (pH 10—13) он переходит в $[T_3Cu_3(OH)_6]^{6-}$ ($pK = 60,3$), а при большом избытке тартрата — в $[T_2Cu(OH)_2]^{4-}$ ($pK = 21,2$). При большом содержании щелочи pH 14,3) образуется $[T_2Cu(OH)_4]^{6-}$, представляющий собой основной компонент реактива Фелинга. С гликолевой к-той Cu^{2+} в кислой среде образует два комплекса: $[GCu]^+$ ($pK = 2$) при равном кол-ве компонентов и $[G_2Cu]$ ($pK = 3,8$) при избытке G^-. В нейтр. р-рах при избытке гликолята устойчив комплекс $[G_6Cu_4(OH)_5]^{3-}$, при прибавлении щелочи переходящий в $[G_3Cu_2(OH)_4]^{3-}$. Лактат-ион образует с Cu^{2+} такие же комплексы, как гликолят. Комплексы Cu^{2+} с оксикислотами, в образовании которых участвуют OH-группы к-т, отличаются более интенсивной фиолетовой окраской и сильным поглощением в УФ-области спектра.

И. Слоним

17344. Гидротермальные реакции при сверхкритических условиях. I. Коруин, Ялман, Эдуардс, Оуэн. II. Реакция между гидроокисью кальция и кварцем. Коруин, Ялман, Эдуардс, Шоу (Hydrothermal reactions under supercritical conditions. I. Corwin James F., Yalman R. G., Edwards J. W., Owen G. E. II. The reaction between calcium hydroxide and silica. Corwin J. F., Yalman R. G., Edwards J. W., Shaw E. R.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 939—940; 941—943 (англ.)

I. Изучено взаимодействие 0,025 н. р-ров гидроокисей щел.-зем. металлов с кварцевым стеклом при т-рах и давлениях, превышающих критические. Р-ции проведены в автоклаве, заполненном на 50% жидкостью, при т-ре 400° и давл. 340 *атм* в течение 48 час.; образующиеся продукты идентифицированы с помощью хим. и рентгенографич. анализа. Показано, что BeO практически не реагирует с кварцем. BaO и MgO реагируют медленно из-за образования слоя кристаллич. $BaSiO_3$ или аморфного силиката Mg на поверхности кварца. CaO и SrO взаимодействуют с кварцем значительно быстрее. На поверхности стекла образуется корка осадка, частично отпадающая и скапливающаяся на дне автоклава; часть силикатов переходит в р-р, и pH последнего уменьшается.

II. Взаимодействие 0,0216 н. р-ра CaO с кварцевым стеклом начинается при 130°. При т-ре 400° и давл. 340 *атм* р-ция идет быстро: из навески 10 *г* за 192 часа выщелачивается > 2,4 *г* и pH падает от 12,1 до 6,2. В р-ре обнаруживаются CaH_2SiO_4, $Ca(H_3SiO_4)_2$ и полимерные ионы. Образующаяся твердая фаза вначале представляет собой смесь 50% ксонотлита с аморфным материалом. Через 48 час. начинается образование β-кристобалита, переходящего затем в α-кристобалит.

И. Слоним

17345. Количественное превращение фторида бора в борную кислоту. Зиверт (Die quantitative Umwandlung von Bortrifluorid in Borsäure. Siewert G.), Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, 1956—1957, 6, № 1, 87—88 (нем.)

Для превращения BF_3 в H_3BO_3 без изменения изотопного состава бора рекомендуется проводить гидролиз BF_3 в присутствии небольшого избытка 10%-ного р-ра смеси хлоридов редкоземельных металлов (M). После нагревания на водяной бане в течение нескольких часов р-р вместе с осадком MF_3 подщелачивают аммиаком; осадок MF_3 отфильтровывают и промывают водой. Р-р выпаривают в Pt-чашке досуха и взвешивают в виде B_2O_3, который затем гидратируют до H_3BO_3. При избытке MCl_3 в 1—2% выход $H_3BO_3 \sim 90\%$; бо́льший избыток MCl_3 вредит вследствие адсорбции H_3BO_3 на $M(OH)_3$.

И. Рысс

17346. Гидролиз интерметаллических соединений типа $A^{III}B^{V}$. Кафалас, Гатос, Баттон (Hydrolysis of $A^{III}B^{V}$ intermetallic compounds. Kafalas J. A., Gatos H. C., Button M. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4260—4261 (англ.)

На примере InP, GaAs и GaSb, меченных радиоактивными изотопами P^{32}, As^{73-74} и Sb^{125}, изучен гидролиз интерметаллич. соединений типа $A^{III}B^{V}$, идущий по ур-нию $A^{III}B^{V} + 3H_2O \rightarrow A^{III}(OH)_3 + B^{V}H_3$ с образованием высокотоксичных гидридов. Показано, что InP легко гидролизуется в кислой среде при комнатной т-ре; кол-во образующегося PH_3 возрастает с увеличением конц-ии HCl от 0,1 до 10 н. Гидролиз GaAs и особенно GaSb в кислой среде идет значительно медленнее, но работа и с этими соединениями может представлять известную опасность. В конц. HNO_3, InP и GaAs пассивируются.

И. Слоним

17347. О взаимодействии церия с водородом. Михеева В. И., Кост М. Е., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 1, 100—102

Изучена скорость взаимодействия Ce с H_2 при различных т-рах и давлениях H_2. Показано, что тщательно очищенный Ce реагирует с чистым H_2 при комнатной т-ре без предварительной термич. обработки. При давл. H_2 1—14 *атм* образуется гидрид состава CeH_3 — $CeH_{2,16}$. При низких т-рах гидрирование происходит с заметным индукционным периодом, который исчезает выше 200°. При т-рах от комнатной до 200° и от 700 до 1000° скорость гидрирования растет с ростом т-ры, в этих интервалах т-ры образуются соответственно CeH_3 и CeH_2. В интервале 300—700° повышение т-ры вызывает уменьшение скорости р-ции, что, возможно, связано с растворением H_2 в CeH_2, и получается фаза переменного состава между CeH_2 и $CeH_{3,16}$.

И. Слоним

17348. Изучение восстановления селенистой кислоты сернистой кислотой. Бабко А. К., Митюрева Т. Т. Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 523—529

Измерено кол-во Se, выделяющегося в р-рах H_2SeO_3 — H_2SO_3 — H_2SO_4 при различных отношениях компонентов в тройной системе. При 20° р-ция идет медленно, при 70° — завершается за 7 час. При отношении $H_2SeO_3 : H_2SO_3 = 1 : 2$ р-ция идет по ур-нию $H_2SeO_3 + 2H_2SO_3 = Se + 2SO_4^{2-} + 4H^+ + H_2O$, и кол-во образующегося Se максимально. При большом избытке H_2SO_3 образуется $H_2SeS_2O_6$, разлагающаяся лишь очень медленно, и Se почти не выпадает. При избытке H_2SeO_3 первичным продуктом р-ции является неустой-

чивая $H_2Se_2SO_6$, которая распадается с образованием Se. Малые конц-ии H_2SO_4 почти не влияют на восстановление H_2SeO_3, в присутствии более высоких конц-ий (1 н. и 2 н. H_2SO_4) скорость р-ции возрастает. Образование селенотионовых к-т происходит мгновенно, поэтому при проведении р-ции имеет значение также порядок и скорость сливания р-ров. И. Слоним

17349. **Термическое разложение перекиси урана $UO_4 \cdot 2H_2O$. Богс, Мунзир эль-Чехаби** (The thermal decomposition of uranium peroxide, $UO_4 \cdot 2H_2O$. Boggs James E., Munzir El-Chehabi), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4258-4260 (англ.)

Изучено термич. разложение $UO_4 \cdot 2H_2O$ при 90—200° в атмосфере O_2 или на воздухе при давлении водяных паров 8—30 *мм* рт. ст. При 90—195° разложение идет по ур-нию $4UO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 2U_2O_7 + O_2 + 8H_2O$. При т-ре 90—130° эта р-ция не успевает завершиться за месяц, при т-ре $> 130°$ доходит до конца. Скорость р-ции пропорциональна кол-ву неразложившейся перекиси. Константы скорости р-ции 1-го порядка при 100, 120, 130 и 150° равны соответственно $4{,}4 \cdot 10^{-4}$; $4{,}0 \cdot 10^{-3}$; $1{,}4 \cdot 10^{-2}$; $1{,}3 \cdot 10^{-1}$ час$^{-1}$; энергия активации 35 *ккал/моль*. При 200° и выше $UO_4 \cdot 2H_2O$ разлагается с образованием UO_3. Чистая перекись U_2O_7 — оранжевое гигроскопич. твердое в-во; при действии воды разлагается на UO_3 и O_2, при растворении в к-тах дает с выделением O_2 соли уранила, не обесцвечивает кислых р-ров перманганата. В ИК-спектре U_2O_7 обнаружено поглощение при 10 μ, характерное для связи U—O, и острый максимум при 7,1—7,2 μ, которого нет в спектрах UO_3 и $UO_4 \cdot 2H_2O$. Авторы считают, что нет никаких оснований приписывать перекиси урана ф-лу $UO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. И. Слоним

См. также: Элементы и простые в-ва 16757, 16887, 16977. Строение и св-ва молекул и кристаллов 16789, 16830, 16854, 16855, 16857—16862, 17011, 17022, 17111, 17169, 17174. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 17056, 17058, 17060, 17073, 17077. Комплексные соед. 16755, 16758, 16772, 16775, 16816, 16821, 16865, 17040, 17042, 17052, 17220, 17223, 17505, 17506, 18993, 19029. Синтез неорг. соед. 17215, 17986, 18505, 18548. Приготовление меченых соединений 16978. Металлоорганические соединения 18010, 18018

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

17350. **Спектры относительно холодных звезд в близкой инфракрасной области, полученные с призменным объективом. Нассо** (Objective prism spectra of relatively cool stars in the near infrared. Nassau J. J.), Vistas in Astronomy. vol. 2. London — New York, 1956, 1361—1368 (англ.)

Обзор работ главным образом автора (частично неопубликованных) по изучению спектров относительно холодных звезд в области λ6800—8800 A. Мол. полосы в спектрах дают возможность определить, а в ряде случаев классифицировать звезды типа M (по TiO), S (по LaO) и C (по CN). Обсуждается возможность обнаружения длиннопериодных переменных звезд по полосе VO. А. Чемоданов

17351. **Сообщение о некоторых таблицах атласа молекулярных спектров металлических окислов. Джанкс** (Presenting some tables of the atlas of molecular spectra of metallic oxides. Junkes J.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 504—506 (англ.)

Сообщается о ходе работы по составлению 1-го тома Атласа молекулярных спектров Астрофиз. ин-та (металлич. окислы). Путем изменения методики исследования спектров получены данные о спектрах ряда новых окислов. А. Чемоданов

17352. **Особенности химического состава метеоритного вещества и происхождение метеоритов. Явнель А. А.** Астрон. ж., 1957, 34, № 3, 445—457 (рез. англ.)

На основании обобщения достаточно большого фактич. материала о вещественном составе метеоритов всех классов (каменных, железо-каменных и железных) и отдельных фаз (металлич. и силикатной) автор делит все метеориты на 6 подклассов: 1) ахондриты, богатые Ca; 2) ахондриты, бедные Ca; 3) хондриты, 4) мезосидериты, 5) палласситы и 6) сидериты. По составу фаз (содержанию Ni в металле и FeO в силикате) метеориты делятся на 5 групп. Выявленная взаимосвязь между составом и колич. соотношением фаз при переходе от 1-й к 5-й названа «групповой» закономерностью Прайора. Ввиду четкого различия в составе фаз между отдельными группами делается вывод, что каждая группа метеоритов образовалась из отдельного астериода слоистого строения. Соотношение между составом и кол-вом каждой фазы в астероиде объясняется дифференциацией в-ва, происшедшей до образования тела под действием гравитационных сил. В результате дифференциации астероиды получили различный состав, а последовательное окисление элементов явилось причиной образования силикатной и металлич. фаз. Допускается существование аналогичных тел промежуточного состава, а также за пределами этих групп. М. Дьяконова

17353. **Некоторые основные принципы геохимии. Уиндем** (Some basic principles of geochemistry. Wundham J. L. P.), S. Afric. Mining and Engng J., 1957, 68, № 3361, 1359, 1361, 1363 (англ.)

17354. **Исследование в области геохимической методологии. Каробби, Кокко, Корадосси, Гаравелли, Тонани** (Ricerche di metodologia geochimica. Carobbi Guido, Cocco Giovanni, Coradiossi Nara, Garavelli Carlo, Tonani Franco), Ricerca scient., 1957, 27, № 5, 1457—1467 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

На основании литературных и эксперим. данных проведено сравнение пламеннофотометрич. и хим.-комплексометрич. методов анализа Fe, Al, Mg, Ca, Na, K в породах. Р. Хмельницкий

17355. **Новые наблюдения над радиоактивными двориками и радиоактивными взрывами. Рамдор** (Neue Beobachtungen über radioaktive Höfe und über radioaktive Sprengungen. Ramdohr Paul. Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und. Biol., 1957, № 2, 17 S., ill.) (нем.)

На основании литературных данных и микроскопич. исследований установлены две группы минералов по восприимчивости к радиоактивному излучению. Одна группа: хлорит, биотит, флюорит — подвергается воздействию довольно слабых излучателей (циркон, монацит, ортит); для образования же явных двориков в другой группе: трифилин, хеденбергит, плагиоклаз, гранат, ортит, титанит, ильменит — необходимо воздействие урановой смоляной руды, торианита, давидита, браннерита. «Радиоактивными взрывами» названы трещинные зоны, образованные в различных

минералах, вследствие их метамиктизации и изотропизации. «Взрываться» могут практически все минералы, кроме тех, которые деформируются пластически. «Взрывными» включениями чаще всего бывают циркон и ортит, но такое же действие могут вызвать все минералы, изотропизация которых не сопровождается уменьшением объема. Обсуждается вопрос обнаружения по характерной форме двориков «вымершего» ряда $Np^{237} - Bi^{209}$ в древних породах.

Р. Хмельницкий

17356. Новые методы и результаты в стандартизации геологических материалов. Надь (A földtani anvagvizsgálat úi útjai és eredménvei. Nagy Károly), Földt. közlöny, 1957, 87, № 2, 185—204 (венг.; рез. англ.)

Обзор методов определения хим. и минералогич. состава горных пород; итоги стандартизации этих методов в Венгрии.

Г. Воробьев

17357. Определение состава плагиоклаза полевых шпатов с помощью инфракрасной спектроскопии. Томпсон, Уодсуэрт (Determination of the composition of plagioclase feldspars by means of infrared spectroscopy. Thompson C. Sheldon, Wadsworth Milton E.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 5-6, 334—341 (англ.)

Систематическое изменение в характере ИК-спектров поглощения плагиоклазов при переходе от альбита к анортиту указывает на возможность использования этого метода в диагностич. целях. Исследованы ИК-спектры 18 образцов плагиоклазов в области 2—25 μ с применением призм из NaCl (2—15 μ) и KBr (15—25 μ). Препараты приготовлялись путем запрессовывания 2 *мг* образца и 1 *г* KBr в диск диам. 22 *мм*. Спектры характеризуются 3 группами полос поглощения в областях 8,5—11, 12—15 и 15—19 μ. В каждой группе положение и число полос соответствует изменению в составе образца. При 15,4—16,2 μ наблюдается отчетливый сдвиг полос, соответствующий интервалу $An_{31} - An_{33}$; второй сдвиг соответствует интервалу $An_{67} - An_{85}$. Различий для высоко- и низкотемпературных плагиоклазов не наблюдалось.

Е. Рудницкая

17358. О структуре бертьерита с месторождения Зопхито. Романова Е. М., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 4, 485—488

Исследован бертьерит ($FeSb_2S_4$) из месторождения Зопхито (Западный Кавказ). Хим. состав (в %): Sb 56,23, S 28,83, Fe 11,50, Zn 1,02, Mn 0,31, Bi следы, нерастворимый остаток 1,71. Спектральный анализ дополнительно показал (в %): Pb $n \cdot 10^{-1}$, Mg $n \cdot 10^{-3}$, Si $n \cdot 1$, Cu $n \cdot 10^{-2}$, Ag $n \cdot 10^{-2}$, Ca $5 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$. Параметры ячейки по данным рентгеновского анализа: a_0 14,47, b_0 14,14, c_0 3,76. Все атомы располагаются в двух плоскостях, параллельных (001). В структуре минерала наблюдаются цепи двух сортов SbS_3 и Sb_2S_4, тянущиеся вдоль [001]. Атомы Fe образуют колонки октаэдров из атомов S, сочлененных ребрами вдоль оси *c*. Для структуры характерно наличие пустых каналов вдоль того же направления.

В. Кудряшова

17359. К вопросу о растворимости шмальтина в серной кислоте. Яхонтова Л. К., Островская И. В., Букина А. Н., Тр. Минералог. музея АН СССР, 1957, вып. 8, 122—127

В течение 140 суток обр. шмальтина (Ш) обрабатывался 0,5 н. H_2SO_4. Хим. состав Ш до и после обработки соответственно (в %): AS 79,00; 63,55; Ni 10,38; 6,02; Co 7,63; 9,60; Fe 2,26; 3,70; сумма 99,29; 82,87. Размер элементарной ячейки 8,25 и 8,29 Å. Спектральным анализом в исходном Ш дополнительно установлены (в %): Mg ~0,01, Al сл., Ca ~0,005, Mn ~0,01, Cu ~0,05, Sb и Bi ~0,1, Ag сл. Представлены кривые выщелачивания As, Ni и Co. Ш вначале теряет преимущественно Ni; при этом наблюдается зональный характер возникающих полостей в зерпах арсенида. Затем скорость выщелачивания Ni уменьшается, в связи с чем возрастает относительная роль Co в р-ре. На поздних этапах растворения As проявляет большую активность, так как содержание его в р-рах остается еще высоким.

Р. Хмельницкий

17360. О деформации в перовскитах, содержащих редкие земли и переходные трехвалентные элементы. Берто, Форра (Sur les déformations dans les pérovskites à base de terres rares et d'éléments de transition trivalents. Bertaut Félix, Forrat Fransic), J. phys. et radium, 1956, 17, № 2, 129—131 (франц.)

17361. К диагностике марганцевых пироксенов. Коуржимский (Příspěvek k určování manganatých pyroxenů. Kouřimský Jiří), Univ. carolina. Geol., 1956, 2, № 2, 125—148 (чешск.; рез. русск., англ.)

Разработан рентгенометрич. метод определения марганцевых пироксенов по изменению интенсивности линий на дебаеграммах в связи с изоморфными замещениями.

Г. Воробьев

17362. Об арсенатах хрома. Герен, Массон (Sur les arséniates de chrome. Guérin Henri, Masson Jeannine), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 4, 429—431 (франц.)

Для изучения химии минералов — арсенатов хрома — использован метод фракционного термич. разложения $Cr_2O_3 \cdot 3As_2O_5 \cdot 16H_2O$, впервые полученного авторами действием конц. мышьяковой к-ты на гидроокись хрома. При нагревании в вакууме до 625° это соединение дегидратируется и теряет избыточный As_2O_5, переходя в метаарсенат $Cr_2O_3 \cdot 3As_2O_5$. Последний разлагается в вакууме, начиная с 650°. При этом получается продукт, близкий по составу к $Cr_2O_3 \cdot 2As_2O_5$. При 700° процесс идет довольно быстро и приводит к образованию пироарсената $2Cr_2O_3 \cdot 3As_2O_5$, который при т-ре > 700° разлагается на Cr_2O_3, As_2O_3 и O_2. Образование ортоарсената ($Cr_2O_3 \cdot As_2O_5$) не наблюдалось. По р-ции обменного разложения получено соединение состава $Cr_2AsO_4 \cdot H_2O$. Эта соль очень медленно разлагается в вакууме уже при 700°, т. е. ниже т-ры разложения пироарсената, поэтому она и не может быть получена путем термич. разложения метаарсената.

Л. Афанасьева

17363. Спонтанное раскалывание торианита при нагревании. Барнс, Мейзи (The spontaneous fragmentation of thorianite on heating. Barnes R. S., Mazey D. J.), J. Nucl. Energy incl. Sov. J. Atom. Energy, 1957, 5, № 1, 1—3 (англ.)

Экспериментами, проведенными в Харвеле, Великобритания, установлено, что природный торианит, содержащий большие кол-ва He — продукта радиоактивного распада, при медленном нагревании раскалывается со взрывом при 950°. Это объясняется диффузией He в трещины внутри минерала, что вызывает большое давление газа.

Резюме авторов

17364. Химические анализы и металлографические исследования железной руды и железных предметов из Даммвизе и римского поселения в Лане. Мортон, Хаутман (Chemische Analysen und metallographische Untersuchungen von Eisenerzen und Eisengegenständen von der Dammwiese und der römischen Niederlassung in der Lahn. Morton Friedrich, Hauttmann Hubert), Jahrb. Oberösterr. Musealver., 1957, 102, 133—135 (нем.)

Приведены результаты хим. и металлографич. исследования руды, шлаков и украшений из раскопок, отнесенных к последнему веку до н. э. и II веку н. э.

Р. Хмельницкий

17365. О законе распределения полезных ископаемых Аренса. Кинтину-Рогаду (Nota sobre

lei de distribuição de Ahrens. (Aplicação a um caso concreto. Quintino Rogado José), Técnica, 1957, 31, № 273, 565—575 (порт.)

См. РЖХим, 1956, 19043.

17366. **Структурно-металлогенические зоны (о закономерностях пространственного распределения эндогенных минеральных месторождений в складчатых областях). Семенов А. И.,** Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 22, 111—128

17367. **О геохимии и месторождениях титана. К поискам рутила (Библиографическое исследование). Ломбар** (Sur la géochimie et les gisements du titane. A la recherche du rutile. (Étude bibliographique). Lombard Jean), Chronique mines outre-mer, 1957, 25, № 253—254, 234—263 (франц.)

Подробный литературно-критич. обзор. В первой части рассмотрены общие хим. свойства Ti, состав, происхождение и распространенность титановых минералов. Во второй — дан детальный анализ месторождений Ti, в третьей — обсуждаются перспективы их промышленной разработки. Библ. 67 назв.

Л. Афанасьева

17368. **Геохимические поиски на сурьму в юго-восточной Аляске. Сейнсбери** (A geochemical exploration for antimony in southeastern Alaska. Sainsbury C. L., Geol. Surv. Bull., 1957, № 1024-H, pp. iii, 163—178, ill., maps) (англ.)

17369. **Месторождение железа Уакравилка, провинция Хунин. Саймонс, Бельидо** (The iron deposit of cerro Huacravilca Junin. Simons Frank S., Bellido Eleodoro), Bol. Soc. geol. Perú, 1956, 30, 359—374 (англ.; рез. исп.)

17370. **Нейтронный кароттаж для поисков промышленных концентраций бора. Иванова В. Ф., Христианов В. К.** Геохимия, 1956, № 2, 68—73 (рез. англ.)

На макете скважины и в полевых условиях показана возможность применения нейтронного кароттажа при поисках промышленных конц-ий бора. На опытной скважине, составленной из песка с примесью бора (1%), а также соляного рассола (5,9% Cl), установлено, что эффективный размер нейтронного зонда при разведке на бор обуславливается литологич. составом проходимых пород; знак аномалии, независимо от размера зонда, всегда отрицательный. Чувствительность метода в условиях месторождений осадочного и эндогенного типа оценена величинами 0,2 и 0,5—0,6% бора соответственно. Данные по 13 полевым скважинам показали, что кривые нейтронного кароттажа достаточно резко оконтуривают места наибольших скоплений.

Л. Кузьмина

17371. **Петрография и геология области между Вальдзавраджа — Пиц-Кавель и верхняя Саксония — Лумбрейн. Фер** (Petrographie und Geologie des Gebiets zwischen Val Zavragia-Piz Cavel und Obersaxen-Lumbrein (Gotthardmassiv-Ostende). Fehr Arthur), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1956, 36, № 2, 349—453 (нем.)

Исследуемая область сложена древними кристаллич. породами и прорывающими их интрузивами герцинского возраста. Наряду с подробным геолого-петрографич. описанием приведено 10 хим. анализов гнейсов, мусковитового пегматита, мусковитового аплита, кварцевых порфиров и диоритового порфирита.

Г. Воробьев

17372. **Изотопный состав таллия магматических пород. Голубчина М. Н., Рабинович А. В., Муртазина Т. М.** Геохимия, 1957, № 3, 191—192 (рез. англ.)

С помощью модифицированной методики ВСЕГЕИ (РЖХим, 1956, 46749) определен изотопный состав таллия в 7 образцах гранитоидов Алтая и Восточной Сибири. Соотношение между Tl^{205} и Tl^{203} изменяется в пределах 2,443—2,458. Возраст 150—1000 млн. лет. Региональных вариаций в изотопном составе не найдено; не наблюдается также изменений, связанных с возрастом. Результаты изучения акцессорных минералов показали отсутствие галенита как возможного носителя Tl.

Р. Хмельницкий

17373. **О распределении титана в гранитах. Знаменский Е. Б.** Геохимия, 1957, № 2, 109—112 (рез. англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1957, 54202) автор исследовал формы распределения Ti в 4 образцах гранитов Калбинского массива (Центральный Казахстан). Граниты содержат 5,6—13% биотита, 0,05—0,30% ильменита и < 0,01% рутила. Содержание TiO_2 в породе 0,22—0,74%; 69,4—77,5% от этого кол-ва приходится на долю биотита (3,03—4,00 TiO_2 в минерале).

Г. Воробьев

17374. **Химический состав пород и характеристики вулканических «дуг». Мачинский** (Composition chimique des roches et caractéristiques des arcs volcaniques. Matschinski Matthias), Compt. rend. Soc. géol. France, 1956, № 13-14, 242—244 (франц.)

Приводятся данные среднего состава пород для 14 вулканич. районов земного шара, по данным ~2500 анализов 80 авторов. Графич. обработка материалов обнаруживает некоторые закономерности.

В. Красинцева

17375. **Геология и структура массива ультраосновных и основных пород Федоровой тундры. Старицына Г. Н.** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 12, 83—97 (рез. англ.)

Приведены геолого-петрографич. описание и хим. анализы оливинового пироксенита, плагиоклазового пироксенита, габбро-пегматита, норита, мелкозернистого габбро-норита с гнездами сульфидов, крупнозернистого габбро-норита, мезократового габбро, лейкократового габбро, гнейсовидного кварцевого диорита и диорита. Построена вариационная диаграмма.

Г. Воробьев

17376. **Долериты полуострова Кап. Уокер** (The dolerites of the Cape Peninsula. Walker Frederick), Trans. and Proc. Geol. Soc. S. Africa, 1956, 59, 77—92. Discuss., 93 (англ.)

Приведено 9 хим. анализов базальтовых пород: толеита, долерита и собственно базальта. Построена вариационная диаграмма.

Г. Воробьев

17377. **Петрография диабазово-спилитовых пород северо-восточной части Молдавской ССР. Саянов В. С.** Изв. Молдавск. фил. АН СССР, 1957, № 1, 121—136 (рез. молд., англ.)

Буровыми скважинами на левом берегу р. Днестра в районе села Каменки вскрыты диабазы, альбитизированные диабазы и сопровождающие их туффиты под мощной толщей кварцево-полевошпатовых песчаников древнего палеозоя (?). Приведено петрографич. описание пород и выполнено 4 хим. анализа; построена вариационная диаграмма. Устанавливается генетич. связь диабазов с габброидами Косоуц (РЖГеол, 1956, 422).

Г. Воробьев

17378. **О спилито-диабазовой группе пород в граувакковой зоне Северного Тироля и Пинцгау. Ангель** (Über die spilitisch-diabasische Gesteinssippe in der Grauwackenzone Nordtirols und des Pinzgaues. Angel Franz), Mitt. Geol. Ges. Wien, 1955 (1956), 48, 1—15 (нем.)

Петрографическое описание протеробазовых спилитов, роговообманково-асбестовых, тремолит-тальк-антигоритовых и других подобных пород. Приведен хим. состав первых двух разновидностей.

Г. Воробьев

17379. **Механизм дезагрегации гранита и лавы Волвика под влиянием кристаллизации солей. Педро** (Mécanisme de la désagrégation du granite et de la lave de Volvic, sous l'influence des sels de cristallisa-

tion. Pedro Georges), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 3, 333—335 (франц.)

Для уточнения роли роста кристаллов солей в процессе разрушения пород были поставлены опыты по переменному увлажнению и высушиванию образцов гранита и андезитовой лавы в присутствии NaCl. Опыты проводились в термостате при т-ре 80° в течение 4 месяцев. Найдено, что такой процесс не приводит к распадению породы на более мелкие части, однако он вызывает поверхностное разрушение путем сглаживания неровностей в случае шероховатых кристаллов или расшатывания отдельных минер. компонентов в случае зернистых пород. Л. Афанасьева

17380. Химические особенности субпровинций Гренвилла и южной части Тимискаминг-Киватин в Квебеке. Осборн (Chemical compositions of the Grenville and the southern part of the Timiskaming-Keewatin subprovince in Quebec. Osborne F. Fitz), Trans. Roy. Soc. Canada, 1956, Sec. 4, 50, June, 53—63 (англ.)

Из сравнения пород названных субпровинций явствует, что отношения нормативных полевых шпатов — ортоклаза, альбита и анортита — в них резко различны; в породах второго района преобладает альбитовый компонент, в первом все компоненты находятся в примерно равных соотношениях. Общие средние составы пород, однако, довольно сходны. Приведены вариационные диаграммы по данным многочисленных анализов. В. Кудряшова

17381. Некоторые ультращелочные и щелочные породы в области Вила-Висоза. Котелу-Нейва (Algumas rochas hiperalcalinas e alcalinas de região de Vila-Viçosa. Cotelo Neiva J. M.), Mem. e notíc. Museu e lab. mineral. e geol. Univ. Coimbra e Centro estud. geol., 1955, № 39, 48—59 (порт.; рез. франц., англ.)

Приведены микроскопическое описание и хим. анализы рибекитового микросиенита, вогезита и долерита. Г. Воробьев

17382. Сиенитовые лампрофиры Алту-ду-Каштелу (Алфандега-да-фе). Котелу-Нейва (Lamprófiro sienítico de Alto-do-Castelo (Alfândega-da-Fé). Cotelo Neiva J. M.), Mem. e notíc. Museu e lab. mineral. e geol. Univ. Coimbra e Centro estud. geol., 1955, № 39, 42—47 (порт.; рез. франц., англ.)

Приведены 1 хим. анализ и вариационные диаграммы названной породы. Г. Воробьев

17383. Фонолиты острова Принца. Котелу-Нейва (Phonolites de l'Ile du Prince. Note préliminaire. Cotelo Neiva J. M.), Mem. e notíc. Museu e lab. mineral. e geol. Univ. Coimbra e Centro estud. geol., 1955, № 38, 46—52 (франц.)

Приведены результаты петрографич. и хим. изучения 4 разностей фонолитов: нефелиновой, натриевой, тефритовой и переходной между второй и третьей. Пределы хим. состава пород по 12 анализам (в %): SiO_2 53,41—56,20, TiO_2 следы — 0,79, Al_2O_3 17,77—23,45, Fe_2O_3 0,38—2,62, FeO 0,31—2,13, MnO до 0,08, MgO до 1,41, CaO 0,92—3,65, Na_2O 8,12—12,87, K_2O 4,55—7,09, H_2O+ 0,72—2,92, H_2O- 0,21—1,06, P_2O_5 до 0,32, SO_3 до 0,14, Cl 0,02—0,43. Отмечается обогащенность хлором натриевых фонолитов. Г. Воробьев

17384. Образование кордиеритовых шлиров в граните из Ла-Палисс (Ардеш). Брусс (Mode de formation des nodules de cordiérite du granite de la Palisse (Ardèche). Brousse R.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, **80**, № 1-3, 39—48 (франц.)

В анатектическом граните, выходящем на поверхность вблизи горной цепи Ла-Палисс, наблюдаются кордиеритовые и слюдистые шлиры, а также остаточные включения (ксенолиты) глиноземистых пород. Последние обычно представлены силлиманитокордиеритовым гнейсом. Гранит на контакте с этими включениями обогащен кордиеритом. Кордиеритовые шлиры по своему минералогич. и хим. составу аналогичны граниту. В граните и кордиерите содержится соответственно (в %): SiO_2 67,60 и 69,40, Al_2O_3 17,20 и 16,60, Fe_2O_3 0,10 и 0,10, FeO 2,50 и 4,00, MgO 0,50 и 3,80, CaO 2,10 и 0,50, Na_2O 3,55 и 0,14, K_2O 4,50 и 1,90, P_2O_5 0,35 и 0,21, TiO_2 1,10 и 1,05, H_2O- 0,20 и 0,60, H_2O+ 1,10 и 2,50. На основании этих наблюдений авторы считают, что гранит образовался при метаморфизме отложений, богатых Al, причем сохранились реликтовые включения глиноземистых пород. На более позднем этапе произошло образование сегрегаций кордиерита в зонах, богатых Al, и слюды — в зонах с меньшим содержанием Al. При этом ионы Mg и Fe^{2+} мигрировали к центру шлиров, Na, K и Ca — в противоположном направлении, а Si и Al оставались на месте. Л. Афанасьева

17385. Граниты Гродековского и Марьяновского интрузивных комплексов в южном Приморье и основные черты их металлоносности. Руб М. Г., Тр. Ин-та геол. руд. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии, 1956, вып. 3, 114—187

Определен хим. состав крупнозернистых биотитовых (собственно гродековских), среднезернистых биотитовых, аляскитовых порфировидных, турмалинсодержащих и грейзенизованных (вознесенских) гранитов верхнепалеозойского возраста, а также среднезернистых и порфировидных биотитовых марьяновских гранитов и гранит-порфиров условно мелового возраста. Приведены хим. анализы биотита, турмалина; спектральные анализы калишпатов, биотита, циркона, турмалина, флюорита, гранитов и 64 протолочек по фракциям; рентгеноспектральные анализы циркона и касситерита. Показаны основные различия этих гранитов по минералогич. и хим. составу и составу микроэлементов. Т. Ионас

17386. Петрографическое изучение мезозойских вулканических пород района Пояна Мэрулуй — Шинка Ноуэ. Манилич (Studiul petrografic al rocelor eruptive, mesozoice, din regiunea Poiana Mărului — Şinca Nouă. Manilici V.), Anuarul Com. geol., 1956, **29**, 5—75 (рум.)

Описаны метаморфич. породы (филлиты, гнейсы, амфиболиты, сланцы, кварциты и др.); массивные граниты, гранодиориты и граниты; жильные сиениты; бостониты, трахиты, порфиры, диабазы и комптониты; полиметаллич. руды. Приведены хим. анализы. Г. Воробьев

17387. Интрузивные породы южной части Патомско-Витимского района. Кондратенко А. К., Тр. Н.-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 21, 239—259

Петрографически описаны (с приведением 15 хим. анализов) пегматитовые и порфировидные биотитовые граниты, кварцевые порфиры и керсантиты неизвестного возраста. Г. Воробьев

17388. Основные этапы палеозойского вулканизма центральной части Рудного Алтая. Яковлева Е. Б., Тр. Всес. аэрогеол. треста, 1957, вып. 3, 85—98

Рассмотрены петрографич. и петрохим. особенности нижнепалеозойского и верхнепалеозойского вулканизма. Все породы, от кислого до основного состава, характеризуются пониженным кол-вом щелочей. Кислые породы содержат относительно мало полевошпатовой извести и много глинозема. Как правило, Na преобладает над K. Хим. анализы не приводятся. Г. Воробьев

17389. Геолого-петрографические особенности жильных пород Барзангинского горного узла. Мучанидзе Д. Р., Проскурко А. И., Изв. Отд. естеств. наук. ИН ТаджССР, 1957, № 22, 41—51 (рез. тадж.)

Описана серия жильных пород — лампрофиров, диабазов, порфиритов в кварц-порфиритов пермского воз-

раста в верхнесилурийских кварц-хлорит-серицитовых сланцах, песчаниках, кварцитах и известняках. Определены оптич. константы породообразующих минералов и выполнено 3 хим. анализа: лампрофира, диабазового порфирита и долерита. Г. Воробьев

17390. Вулканические туфы некоторых пунктов юго-западной Украины Русской платформы. Бобровник Д. П., Геол. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1957, № 4, 143—154

Приведены геология и петрография туфовых линз и прослоев в морских (глинисто-мергелистых) отложениях верхнего тортона. По данным двух хим. анализов, туф отвечает в одном случае дациту, в другом — липариту. Г. Воробьев

17391. О соотношении ниобия и тантала в агпаитовых породах Ловозерского щелочного массива. Герасимовский В. И., Кахана М. М., Роднова Л. М., Геохимия, № 5, 417—419 (рез. англ.)

Рентгено-спектральным методом с предварительным хим. обогащением в эвдиалитовом луяврите определено 0,067% Nb и 0,0057% Ta, в лопаритовом луяврите 0,266% Nb и 0,0242% Ta. Получились данные значительно выше кларковых, соотношение Nb и Ta нормальное. Г. Воробьев

17392. Высокое содержание лантана и церия в минералах агпаитовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива (Кольский полуостров). Герасимовский В. И., Туранская Н. В., Геохимия, 1957, № 4, 334—336 (рез. англ.)

По эксперим. и литературным данным (14 рентгено-спектральных анализов) показано, что в редкоземельных минералах — нордите, эриките, стенструпине, беловите, ринколите, лопарите, апатите, эвдиалите, а также пойкилитовом содалитовом сиените — относительное содержание элементов TR составляет (по отношению к Nd): La 0,60 (эвдиалит) — 5,7 (нордит), Ce 1,30 (эвдиалит) — 5,75 (эрикит), Pr 0,24 (эвдиалит) — 0,60 (лопарит), Sm (4 опр.) 0,13 (сиенит) — 0,23 (эвдиалит). Y (3 опр.) 0,20 (ΣY — лопарит) — 1,1 (эвдиалит). Таким образом, между элементами устанавливается следующее соотношение: $Ce > La \gg Nd > Pr$. Исключением из правила Оддо—Харкинса является нордит, в котором 8,55% La_2O_3 и 8,1% Ce_2O_3, т. е. $La > Ce$ (Герасимовский В. И., Докл. АН СССР, 1941, 32, № 7). Автор приходит к выводу, что нефелиновые сиениты с высоким коэф. агпаитности ($K_2O + Na_2O > Al_2O_3$) характеризуются преобладанием TR с основными свойствами (Ce, La). Г. Воробьев

17393. Коренная платина уральских дунитов. Кашин С. А., Тр. Н.-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1956, вып. 21, 93—102

Описаны морфологич. и хим. особенности 4 генетич. типов уральской платины: 1) хромитового, 2) дунитового (с оливином), 3) промежуточного между 1 и 2 (ксеноморфные выделения по отношению к хромиту и идиоморфные по отношению к оливину) и 4) пироксенитового (с диопсидом или магнетитом). По хим. составу платина 4 отличается от 2 высоким содержанием Pt (85—90%), Pd (до 1,5%) и меньшим содержанием IrOs, Ir, Rh, Cu и Ni. Предполагается следующая геохим. история платиноносных пород: выделение оливина и хромита с мелкими зернами платины в начальную стадию кристаллизации магмы, на более позднем этапе — обособление крупнозернистых дунитов с повышенным содержанием хромшпинелидов и платины (вокруг хромшпинелидов появляется реакционная кайма); образование в ослабленных участках второй генерации хромата с повышенным содержанием платины; завершение кристаллизации магматич. расплава и остаточных платиноидов с одновременным внедрением крупнозернистого сливного «неплатиноносного» хромита; позднее внедрение по ослабленным зонам пироксенитов и второй порции «неплатиноносного» хромита. Г. Воробьев

17394. Металлогенические эпохи Кавказа. Твалчрелидзе Г. А., Сов. геология, 1957, сб. 59, 152—169

Определяется 4 главных этапа развития Кавказской геосинклинали (каледонский, герцинский, юрский и меловой-третичный) и соответствующее число магматич. циклов и металлогенич. эпох. Определенные ассоциации металлов характерны более для отдельных зон, чем для эпох. Наиболее типичны: для Центрального Кавказа — As, Cu, Mo, W, Pb, Zn, Sb, Hg, Ba; для Сомхитской зоны — Cu, Fe, Co, Pb, Zn, Mn, Au; Аджаро-Триалетской зоны — Cu, Pb, Zn, Fe; Севано-Курдистанской зоны — Cr, Ni, Au, Hg, Sb; Мисхано-Зангезурской — Mo и Cu. Г. Воробьев

17395. Новый сублимат, содержащий никель, в фумароле действующего вулкана. Сима (A new sublimate containing nickel, found in a fumarole of an active volcano. Shima Makoto), J. Scient. Res. Inst., 1957, 51, March, 11—14 (англ.)

Автор на основании рентгеноструктурного анализа приходит к выводу, что в зеленой части сублимата вместе с алуногеном присутствует никель в форме $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в кол-ве ~ 3%. Р. Хмельницкий

17396. Об одном примере генетической связи редкометальных пегматитов с гранитными породами. Гинзбург И. В., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии, АН СССР, 1957, вып. 5, 164—192

На основании детальных геологич., петрографич., минералогич. и минералого-геохим. исследований устанавливается генетич. связь редкоземельных пегматитов, залегающих в свите метаморфич. пород, с микроклиновыми породами комплекса олигоклазовых гранитоидов (Кольский п-ов). В. Кудряшова

17397. Геохимическое изучение пегматитовых минералов. 5. О турмалине в пегматитах Сакихама. 6. Распределение свинца в пегматитовых минералах. 7. Зависимость между временем кристаллизации и химическим составом биотита в пегматитах Хирара и в гранитах, вмещающих пегматиты. 8. Зависимость между временем кристаллизации и химическим составом слюд в пегматитах и биотита в гранитах, вмещающих пегматиты (местность Хатиман, район Наэги около г. Накацу, префектура Гифу). 9. Зависимость между временем кристаллизации и химическим составом слюд редкощелочных металлов в пегматитовых жилах Содэдзава, с. Хирукава, уезд Эна, префектура Гифу. Симода (ペグマタイト產鑛物に關する地球化學的研究.その5. 岩手縣氣仙郡越喜來村崎浜ペグマタイト產電氣石について. その6.ペグマタイト構成鑛物中の鉛の分配について.その7. 北比良ペグマタイト產黑雲母と周緣花コウ岩黑雲母の晶出時期と化學組成との關係. その8. 岐阜縣中津市苗木地方,八幡ペグマタイト產雲母と周緣花コウ岩黑雲母の晶出時期と化學組成との關係. その9.. 岐阜縣惠那郡蛭川村, 袖澤ペグマタイト產含稀アルカリ元素雲母の晶出時期と化學組成との關係. 下田信男), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 7, 1001—1005; № 8, 1158—1165 (японск.)

5. Исследованы турмалины разных генераций. Пределы хим. состава (по 6 анализам, в %): SiO_2 34,43—36,31, TiO_2 0,09—0,68, Al_2O_3 31,79—36,98, Fe_2O_3 16,20—19,10, MnO 0,10—0,36, MgO 0,33—2,48, CaO 0,01—0,43, Na_2O 1,26—1,60, K_2O 0,14—0,25, B 7,05—7,99, Ga (1,4—1,5) $\cdot 10^{-2}$, Pb $< 1 \cdot 10^{-3}$. Отмечено, что с ходом процесса кол-во MnO в минерале увеличивается, а MgO уменьшается. Практич. отсутствие Pb объясняется его захватом калиевыми минералами.

6. Проведено колич. определение Pb в слюде, гранате и турмалине. Установлено, что Pb содержится в минералах с высоким содержанием K. Наряду с этим

в ходе процесса Pb накапливается в более ранних слюдистых минералах (лепидомелане) в ущерб минералам более поздним. Обратное явление может происходить только в том случае, когда ранняя слюда, увлекшая Pb в свою решетку, реагирует с остаточным расплавом, насыщ. калием, и в силу более слабой связи Pb=O (по сравнению с K=O) пополняет запас K, а Pb отдает в остаток, где он концентрируется и может войти в поздние серициты ($3{,}6$—$4{,}5 \cdot 10^{-3}$%).

7. Изучена зависимость между временем кристаллизации и хим. составом биотита в пегматитах Хирара и в гранитах, вмещающих пегматиты и генетически с ними связанных. Взяты 3 пробы: гранит с редкими скоплениями биотита (I), гранит с частыми скоплениями биотита (II) и крупные кристаллы биотита в пегматите и в гранитах на контакте с пегматитом (III). По данным хим. анализа содержание Al_2O_3, MnO, CaO, Pb в I < II, а FeO, MgO, K_2O, V, F в I > II. Кол-во щел. элементов в крупных кристаллах биотита по периферии пегматитовых жил уменьшается, а кол-во воды увеличивается, и биотит, таким образом, становится вермикулитом. Порядок выделения: I → II → III.

8. Произведен хим. анализ 6 проб: циннвальдита (IV) и лепидомелана (V) — из пегматитовой жилы, биотита — из письменной зоны пегматита (VI), I, II. На основании анализов сделано предположение о том, что кристаллич. дифференциация р-ра проходила в порядке I → II → VI, причем до VI увеличивалось содержание летучих элементов и образовывались пегматитовые гнезда, после чего из р-ра, богатого летучими и низкокипящими компонентами, произошла рекристаллизация IV и V.

9. Исследована зависимость между хим. составом и временем кристаллизации слюд редкощел. металлов в пегматитовых жилах Содэдзава. Жилы имеют небольшую величину и характеризуются следующей зональностью: в центре серицит (VII), затем по направлению к периферии IV, железнолитиевая слюда (VIII), лепидомелан (IX) и, наконец, в письменной оторочке жилы — железнолитиевая слюда (X) и лепидомелан (XI). Установлено: 1) Fe_2O_3 концентрируется в IX (13,24%); это подтверждает предположение Гейнриха о том, что в результате окисляющего действия газов мусковит и биотит по периферии пегматитов должны содержать много Fe_2O_3; 2) содержание FeO уменьшается в порядке XI (19,38%) → X (19,2%) → VIII (12,6%) → IV (6—13%) → VII (1,2%); 3) содержание MnO и F увеличивается от XI (0,7 и 2,7%) к X (0,97 и 3,4%), затем уменьшается в IX (0,6 и 1,6%) и, наконец, увеличивается от VIII (1,3 и 2,3%) к IV (3,9—1,4 и 6,6—6,0%); содержание P невелико в слюдах с большим содержанием K_2O; 5) содержание Ga особенно велико в VII ($4{,}5 \cdot 10^{-2}$%) и менее всего в IV ($1{,}6 \cdot 10^{-2}$%), что указывает на его конц-ию в остаточном р-ре; 6) в отношении MnO : FeO, MnO : MgO меняются закономерно в направлении IX → X и IX → VIII → IV. Предположен следующий ход кристаллизации: в первый период дифференциации XI → X, при этом в р-ре накапливались летучие компоненты, содержащие редкощел. элементы и фтор, что привело к образованию пегматитовых жил. В результате дальнейшей кристаллич. дифференциации образовались слюды редкощел. элементов (IX, VIII, VII) и, наконец, после охлаждения образовался VII. Части 3, 4 см. РЖХим, 1956, 61310.

Л. Левин

17398. Пегматиты района Оку-Танго префектуры Киото, изученные главным образом в отношении редких элементов. Татэкава (The pegmatites of the Oku-Tango district of Kyoto prefecture researched chiefly from the View-point of trace elements. Tatekawa Masahisa), Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto Ser., 1956, **B22**, № 2, 199—212 (англ.)

Приведено статистич. изучение распространения рассеянных элементов в главных минералах гранита и пегматитов района Оку-Танго. Граниты представлены биотитовыми, реже роговообманковыми разностями. Хим. анализы двух образцов гранита из разных р-нов (%); SiO_2 75,38; 75,52; Al_2O_3 13,74; 13,73; Fe_2O_3 0,20; 0,04; FeO 0,55; 0,68; MnO 0,17; 0,16; MgO следы; следы; CaO 0,99; 0,68; Na_2O 3,80; 3,78; K_2O 5,00; 5,48; H_2O^- 0,20; 0,15; H_2O^+ 0,23; 0,45; TiO_2 следы; 0,13; сумма 100,26; 100,80. Спектральным анализом установлено, что конц-ия V зависит от содержания биотита, а Ba и Sr — от содержания полевых шпатов. Пегматиты в большинстве случаев имеют зональное строение: в центре — кварц, к периферии идут пертитовая зона, зоны графич. гранита без биотита, с биотитом и зона двуслюдистого гранита. Пределы хим. состава пертита (по анализам в %): SiO_2 64,26—65,19; Al_2O_3 19,47—20,81; Fe_2O_3 следы — 0,91; MnO 0,00—0,09; MgO следы; CaO 0,29—0,72; Na_2O 3,21—4,71; K_2O 8,53—11,93; H_2O^+ 0,12—0,63; H_2O^- 0,10—0,22. Конц-ия большинства элементов (исключая Pb и Sn), содержащихся в главных минералах гранитов, значительно выше, чем в тех же минералах пегматитов. Содержание Ba и V в биотите и полевых шпатах пегматитов тем выше, чем к более ранней стадии относится минерал.

В. Кудряшова

17399. О фергусоните. Комков А. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 4, 432—444

Приведены результаты хим., кристаллооптич. и рентгеновского изучения, с описанием физ. свойств, анизотропного кристаллич. фергусонита из Среднего Урала (РЖХим, 1957, 29661). Минерал встречен в виде сплошных выделений до 8 *см* в пегматите с эвксенитом, колумбитом, цирконом, сфеном, мусковитом, клиноцоизитом, биотитом и апатитом. Хим. состав (с примесью ~2% колумбита и ~1% циркона) в %: CaO 1,40, MnO следы, FeO 0,36, $Y_2O_3 + Er_2O_3$ 42,60, ZrO_2 0,93, SiO_2 0,14, TiO_2 0,50, Nb_2O_5 51,65, Ta_2O_5 2,50, H_2O 0,22, сумма 100,30 (уд. в. 5,82). Минерал имеет тетрагональную ячейку с параметрами: a 5,15, c 10,89 kX. При нагревании до 900° и последующем охлаждении образуется моноклинная модификация $YNbO_4$ с a 5,05, b 10,89, c 5,27 kX, $\beta = 85°30'$. Исследован механизм перехода одной модификации в другую.

Г. Воробьев

17400. Первая находка эльпидита в Союзе. Тихоненков И. П., Семенов Е. И., Казакова М. Е., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 5, 1101—1103

В пегматитах Ловозерского массива (Кольский п-в) встречен эльпидит ($Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$) в виде радиально-лучистых сростков удлиненных кристаллов в пустотах друз розового альбита. Ассоциирующие минералы: микроклин-пертит, нефелин, арфедсонит, эгирин, эвдиалит, рамзаит, лампрофиллит, мурманит, эпидидимит, нептунит и др. Хим. состав эльпидита (в %): SiO_2 57,13, ZrO_2 20,33, TiO_2 0,05, Nb_2O_5 1,43, FeO 0,14, CaO 0,43, Na_2O 9,89, K_2O 0,19, H_2O 9,94, F 0,12, Cl 0,18, сумма (с поправкой на F и Cl) 99,74. Спектральным анализом установлено присутствие Hf, Be, Sr, Mg, Mn и Y (слабые линии). Получены рентгенограмма и кривая обезвоживания, определены простейшие физ. свойства и оптич. константы. Методом вращения вычислены размеры элементарной ячейки: $a_0 = 7{,}4$, $b_0 = 14{,}4$, $c_0 = 7{,}05$ kX; $v_0 \approx 752$ kX^3. Указывается на изоморфизм Zr←Nb.

Г. Воробьев

17401. Лейкофосфит из пегматитовой копи Сапукая, Минас — Жераис (Бразилия). Линдберг (Leucophosphite from the Sapucaia pegmatite mine, Minas Gerais, Brazil. Lindberg Marie Louise), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 3-4, 214—221 (англ.)

Описан лейкофосфит, выполняющий пустоты в фронделите с авелиноитом и метагитренгитом, по отношению к которым он является самым поздним. Хим.

состав (в %): K_2O 10,93, Na_2O 0,53, Fe_2O_3 41,02, Al_2O_3 0,25, Mn_2O_3 0,57, P_2O_5 34,71, H_2O 11,20, нераств. ост. 0,45, сумма 99,66. Спектральный анализ дополнительно открыл: Mg и Si $n \cdot 10^{-1}$, Ba $n \cdot 10^{-2}$ и качеств. присутствие Cu, Sn и Be. Получена рентгенограмма, на основании которой вычислены размеры элементарной ячейки: a_0 9,73, b_0 9,60, c_0 9,69 A; $\beta = 102°16'$. Пространственная группа $P2/_1n$. Приведены оптич. константы. Г. Воробьев

17402. **О связи золотого оруденения с изверженными породами в одном из районов Приамурья. Шер С. Д., Ковалева О. И.,** Тр. Н.-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1956, вып. 21, 173—188

17403. **Опыт изучения полей минерализации (первичных ореолов рассеяния) на примере свинцового месторождения и их связь с гидротермальными околорудными изменениями. Муканов К. М.** В сб.: Материалы совещания геол. Вост. Сибири и Дальн. Востока по методике геол.-съемочн. и поиск. работ. Чита, 1956, 108—114

Изучено распространение Pb, Zn, Cu (дитизоновым методом) и коррелирующихся с ними элементов Ba, Sr, Ag, Mo и др. (спектральным анализом) в рудах и вмещающих породах одного из месторождений Центрального Казахстана. Наиболее высоким фоновым содержанием Pb (0,005—0,01%), Zn и Cu (до 0,008%) характеризуются кварцевые порфиры; в зонах обогащенной минерализации содержится 0,01—0,1% этих элементов, причем форма нахождения Pb в последнем случае внесиликатная. Выявлена корреляция следующих пар элементов: Pb — Ba, Ba — Sr, Pb — Cu, Pb — Ag, Ag — Ba и др. Поля обогащенной минерализации шириной до 40 *м* и длиной до 2,5 *км*, образовавшиеся при инфильтрации рудных р-ров, располагаются в висячем боку рудных тел и обычно совпадают с зонами гидротермально измененных пород (серицитизированных, окварцованных, пиритизированных), хотя изменения, по-видимому, являются дорудными. Диффузионные процессы привели к образованию первичных ореолов рассеяния Pb, Zn и Cu, имеющих очень небольшие размеры (до 4,5 *м*). Изучение полей обогащенной минерализации и первичных ореолов рассеяния элементов может помочь при поисках и разведке слепых рудных тел. В. Александров

17404. **Генезис золота из Кржепиц у Воднян. Рост** (Genese zlata z Křepic u Vodňan. Rost Rudolf), Univ. carolina. Geol., 1956, **2**, № 2, 97—123 (чешск.; рез. русск., нем.)

Произведено повторное микроскопич. изучение, с применением спектрального и микрохим. методов анализа, кржепицкого золота, найденного в кварцевой глыбе в 1927 г. Кроме этих двух минералов, установлены псевдоморфозы аргентита по неизвестному минералу, самородное серебро (в аргентите), псевдоморфозы лимонита по пириту и сфалерит. По составу золото является электрумом (проба 530). Спектральный анализ, кроме Au и Ag, обнаружил небольшие примеси Fe, Al, Mg, Ca, Si и следы Pb. Автор отрицает супергенное (в зоне цементации) происхождение кржепицкой глыбы, считая ее гипогенной, но впоследствии подвергшейся процессам окисления. Г. Воробьев

17405. **Некоторые особенности минералогии полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Горжевская С. А.,** Тр. Всес. аэрогеол. треста, 1957, вып. 3, 162—171

В 40 гидротермальных мест-ниях Алтая обнаружено в общей сложности 113 гипогенных минералов, в том числе 64 рудных. Типичные минералы: главные рудные — пирит, сфалерит, халькопирит, галенит; главные нерудные — кварц, серрицит (фенгит), кальцит, доломит, рипидолит, клинохлор, прохлорит; второстепенные рудные — тетраэдрит, блеклая руда, марказит, второстепенные нерудные — барит, альбит, эпидот, актинолит, анкерит, пеннин; примеси рудные — серебро самородное, золото самородное, петцит-гессит, креннерит-калаверит, алтаит; примеси нерудные — рутил, сфен. Впервые установлены автором в алтайских рудах: брейтгауптит, ульманит, касситерит, мелонит, линнеит или полидимит, платина самородная, аляскаит. Кратко описаны вмещающие породы, формы рудных тел, гидротермальные изменения, соотношение основных рудных компонентов, проявление скарнового процесса, глубины формирования м-ний. Г. Воробьев

17406. **Некоторые данные о взаимоотношениях между вольфрамитом, шеелитом и пиритом в вольфрамоносных кварцевых жилах. Дуброва И. В.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, **86**, № 4, 478—481

В вольфрамоносных кварцевых жилах месторождений Восточной Калбы вольфрамит является наиболее ранним минералом, по которому развиваются шеелит и пирит. Такая ассоциация позволяет предположить, что процесс замещения протекал при участии сернистых соединений и с использованием элементов, входящих в состав вольфрамита. Одновременно в ильмените отмечаются прожилки замещения пиритом и рутилом. Автор провел опыт, поместив образец чистого ильменита в запаянную стеклянную трубку, наполненную р-ром H_2S, и нагрев его в автоклаве до т-ры 250°. В результате оказалось, что по трещинам в ильмените образовался пирит. В указанных месторождениях встречаются также тонкозернистые агрегаты вольфрамита в виде каемок замещения по шеелиту, вероятно, гипергенного происхождения. В. Кудряшова

17407. **Геология и минерализация отложений свинца в Матадженте, Серро-де-Паско. Амштуц, Уорд** (Geologia y mineralizacion del deposito de plomo de Matagente, Cerro de Pasco. Amstutz G. C., Ward H. J.), Bol. Soc. geol. Peru, 1956, **30**, 13—31 (исп.)

17408. **Геология, петрография и минералогия золоторудного поля Ключи в Восточном Забайкалье и оценка его перспектив. Бородаевская М. Б., Петровская Н. В., Андреева М. Г., Шмидт А. И.,** Тр. Н.-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 22, 3—14

Гидротермальное золото-кварцево-турмалиновое месторождение Ключи приурочено к сложному телу гранодиорит-порфирового состава. В первичных и окисленных рудах установлено 53 минер. вида: главные — турмалин, кварц и пирит; второстепенные — карбонаты, серицит, мусковит, хлорит, халькопирит и арсенопирит; третьестепенные — фрейбергит, рутил, энаргит, теннантит, золото, галенит, молибденит, фаматинит, висмутин, тетрадимит, оранжборнит, альгодонит, глаукодит и др. Спектральный анализ открыл в рудах As (до 0,63%), W, Mo, Co (в пирите и отчасти в арсенопирите) и Bi. Описаны типичные парагенетич. ассоциации руд. Г. Воробьев

17409. **Геология и генезис Рулихинского месторождения на Рудном Алтае. Румянцева Т. А.,** КазССР Гылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1957, вып. 3, 19—39 (рез. каз.)

Подробно описаны вмещающие осадочно-эффузивные породы среднего и верхнего девона с интрузивами варисского возраста, структура рудного поля, метаморфизм (автометаморфизм, диагенез, региональный, контактный и гидротермальный) и зональность сульфидных руд. Минералогич. состав: пирит, сфалерит, халькопирит, а также галенит, пирротин, арсенопирит, висмутин и др. Описаны две генерации сфалерита: колчеданная — с Fe (~5%), Mn, In и Cd и более поздняя, полиметаллическая — с Fe (~1%), Mn и Ga. С некоторыми другими минералами связан Ge. Г. Воробьев

17410. О некоторых проявлениях минералов в пироксенитовом гранулите из Гартмансдорфа близ Карл-Маркс-Штадта. Эльснер, Тишендорф (Über einige Mineralvorkommen im Pyroxengranulit von Hartmannsdorf bei Karl-Marx-Stadt. Oelsner Oscar, Tischendorf Gerhard), Geologie, 1957, 6, № 3, 278—288 (нем.)

В толще пироксенитового гранулита более 400 *м* длиной и 100 *м* шириной обнаружены мощные образования ряда минералов в виде линз, шлифов и прослоек. Выделены 3 группы этих образований: 1) пегматитовые тела размером до 1 *м* в виде грубозернистых агрегатов, состоящих из ортоклаза, плагиоклаза, кварца, биотита, флогопита, реже роговой обманки и титанита; 2) жильный арсенопирит с железным блеском, рутилом и анатазом, небольшим кол-вом леллингита, тесно сросшегося с арсенопиритом, и касситерита, сросшегося с хлоритом, протолитионитом и кварцем, а также ортоклазом и альбитом; 3) гидротермальные образования, пирит, кобальтовый блеск, сфалерит, халькопирит, тетраэдрит, джемсонит, золото, галенит, кварц, доломит, кальцит. Все указанные минералы генетически связаны с пироксеновым гранулитом и образовались, по-видимому, из остаточных р-ров.

Л. Афанасьева

17411. Исследование жильного оловосодержащего граната. Бадалов С. Т., УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 7, 17—21 (рез. узб.)

В продолжение предыдущих работ (Бадалов С. Т., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1951, 80, № 3, РЖГеол, 1956, 569) автор исследовал гранат из кварцево-гранатовых прожилков в кварцево-слюдистых роговиках (в 10—12 *м* от контакта с гранодиоритами). Хим. состав (в %): SiO_2 38,90, TiO_2 0,62, SnO_2 0,13, Al_2O_3 20,84, Fe_2O_3 2,87, FeO 0,68, CaO 34,90, MgO 0,85, MnO 0,32, сумма 100,11. По данным спектрального анализа, кол-во V и Sn в минерале колеблется от 0,09 до 0,2%; дополнительно открыты: средние кол-ва Cu, мало Ni и Na, очень мало Ba. Рентгеновский анализ установил тождество граната с гроссуляром и отсутствие посторонний примесей (напр. касситерита). Таким образом, V и Sn входят в решетку минерала в качестве изоморфных примесей, при этом первый — в связи с насыщенностью ванадием черных роговиков. Предполагается, что в условиях достаточно высокотемпературного гидротермального процесса происходило замещение: $[SiO_4]^{4-} \leftarrow [SnO_4]^{4-}$.

Г. Воробьев

17412. Фуксит из Кривого Рога. Назаров П. П., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 4, 502—505

Фуксит слагает жилообразное тело среди рыхлых тальково-песчаных пород нижнего отдела криворожской свиты на левом берегу излучины Саксагань (пос. Мудреный). Ассоциирующие минералы: кварц и рутил. Хим. состав (с примесью рутила) в %: SiO_2 48,10, Al_2O_3 31,75, Cr_2O_3 1,12, Fe_2O_3 1,6, FeO 0,35, MgO 2,06, Cao 0,06, K_2O 9,84, TiO_2 0,65, F нет, п.п.п. 4,56, сумма 100,15. Определены оптич. константы. Предполагается, что фуксит образовался гидротермальным путем из дериватов ультраосновной магмы до начала процесса осадконакопления периода железорудной формации средней и верхней свит.

В. Кудряшова

17413. Основные типы месторождений исландского шпата Сибирской платформы. Киевленко Е. Я. В сб.: Пьезооптич. кристаллосырье. № 1, М., 1956, 39—46

Приведена геолого-генетич. характеристика месторождений исландского шпата с указанием оптич. дефектов кристаллов. Исландский шпат встречается: 1) в зонах дробления туфов — с кальцитом, пиритом, марказитом и анальцимом; 2) в секущих интрузиях траппов (долериты, габбро-долериты, тешениты) — с натролитом, гейландитом, десмином, сколецитом, кальцитом, эпидотом и анальцимом; 3) в мандельштейнах (редко базальтах) — с халцедоном, кварцем, кальцитом, гейландитом, десмином и анальцимом; 4) в шлировых лавах (мандельштейны, базальты) — с морденитом, гейландитом, кальцитом, халцедоном, хлоритами, гидрослюдами и анальцимом. Генезис всех месторождений гидротермальный при участии метасоматич. процессов. Р-ры состояли в основном из воды, сильно насыщенной CO_2 (мофетты), что приводило к интенсивной цеолитизации и хлоритизации вмещающих пород.

Г. Воробьев

17414. О генезисе и поисково-оценочных предпосылках тувинских проявлений оптического кальцита. Ермаков Н. П. В сб.: Пьезооптич. кристаллосырье. № 1, М., 1956, 77—84

На основании геологич. наблюдений автор относит оптич. кальцитообразование в Туве к гидротермально-альпийскому типу (растворение чистыми дочетвертичными гидротермами мраморизованных известняков и переотложение карбонатов в виде кальцита). Приведены морфолого-генетич. типы кальцитопроявления и поисково-оценочные признаки.

Г. Воробьев

17415. О гидрослюде из пегматитов Волыни. Цыганов Е. М. В сб.: Пьезооптич. кристаллосырье. № 1. М., 1956, 124—129

Химическим, дифференциальным термич. (с обезвоживанием), кристаллооптич. и рентгеновским методами исследована гидрослюда из пегматита, где она ассоциирует с полевым шпатом в пустотах дымчатого кварца пегматоидной зоны. Результаты хим. анализа (в %): SiO_2 44,60, Al_2O_3 34,50, FeO 1,93, MgO 0,70, MnO 0,17, CaO 0,25, K_2O 2,65, Na_2O 4,05, H_2O^+ 10,60, H_2O^- 0,72, сумма 100,17. Кристаллохим. ф-ла: $(Na_{0,54}K_{0,23}[H_3O]_{0,21}Ca_{0,02}) \cdot (Mg_{0,07}Mn_{0,01}Fe_{0,11}Al_{1,84}) \cdot (OH)_2 \cdot [Al_{0,94}Si_{3,06}O_{10}] \cdot 1,27\ H_2O$. Установлено промежуточное положение минерала между мусковитом и каолинитом. Предполагается, что он возник за счет метасоматич. переработки К-полевого шпата гидротермальными р-рами в последнюю стадию минералообразования пегматитов.

Г. Воробьев

17416. О маггемите в магнетитовых рудах Кежемского месторождения. Павлов Н. В., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 77—84

В Кежемском железорудном месторождении (Ангаро-Илимский р-н) описан маггемит гидротермального происхождения — в виде натечных образований и бобовин. Хим. состав маггемита с примесью магнезиального хлорита, магнетита и шпинели (в %): SiO_2 1,03, Al_2O_3 3,30, Fe_2O_3 86,37, FeO 4,21, MgO 2,15, сумма 97,06. Приведены физ. свойства, результаты хим. испытаний, термич. кривая и рентгенограмма. На основании последней вычислен размер ребра элементарной ячейки $a_0 = 8,31$ A.

Г. Воробьев

17417. Гипогенный халькозин и борнит в ассоциации с титаномагнетитовыми рудами Урала. Кашин С. А., Тр. Н-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1956, вып. 21, 83—92

В массивах основных пород Урала описана парагенетич. ассоциация гипогенного борнита, халькопирита, халькозина и апатита с титаномагнетитом. Отсутствие пирротина, небольшое кол-во пирита и особенности названной ассоциации дают основание предполагать, что остаточные рудоносные р-ры обладали повышенной конц-ией кислорода, в связи с чем основная масса Fe пошла на образование окислов; небольшое кол-во S обусловило образование борнита, халькопирита и халькозина. Разнообразие минералов связано с кристаллизацией сложного магматич. расплава и дальнейшими процессами распада твердых р-ров.

Г. Воробьев

17418. Хлорит из кварцевых жил плато Кваркуш на Урале. Старков Н. П., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 4, 505—508

Среди гидротермальных жил, секущих комплекс метаморфич. пород западного склона южной части Северного Урала, широко распространен темно-зеленый тонкочешуйчатый хлорит. Он образует по трещинам кварца и альбита изогнутые пакеты и радиально-лучистые агрегаты. Хим. состав (в %): SiO_2 26,65, TiO_2 нет, Al_2O_3 23,80, Fe_2O_3 0,93, FeO 21,22, MnO 0,43, NiO следы, MgO 16,28, CaO 0,36, H_2O^+ 9,33, H_2O^- 1,64, сумма 100,64. Кристаллохим. ф-ла $(Si_{2,67}Al_{1,33})_{4,00}\cdot\{(Al_{1,47}Fe^{3+}_{0,11})_{1,58}(Fe^{2+}_{1,78}Mn_{0,04}Mg_{2,44}Ca_{0,04})_{4,30}\}_{5,88}\cdot(OH)_{6,23}O_{10,89}$. По составу, оптич. свойствам и кривой нагревания хлорит отнесен к переходному типу: от пеннинклинохлорового к прохлорит-корундофиллитовому (ближе к первому). В. Кудряшова

17419. Присутствие иорданита в районе Джебель-Халлуф (Тунис). Жефруа, Сарсия, Сарсия (Présence de jordanite dans le district du Djebel-Hallouf (Tunisie). Geffroy J., Sarcia J., Sarcia J.-A.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 1-3, 99—100 (франц.)

По данным хим., рентгенографич., оптич. и минералогич. анализов, установлено присутствие иорданита (I) в двух месторождениях Туниса. 1. В Джебель-Халлуф I встречается в пустотах в виде бородавчатых образований концентрич. структуры. Размер сферолитов до 1 *см*. Наблюдаются все степени замещения церусситом. 2. В Сиди-Бу-Ауан лучистые образования I размером до 1 *мм* обычно приурочены к автоморфным участкам галенита. Порядок выделения: кальцит — жилковатая цинковая обманка — галенит — I — кальцит. Данные анализов не приводятся. Л. Афанасьева

17420. О виоларите из Ni-Cu месторождения Даокоу в Шаньдуне. Чэнь Чжэн, Юй Цзу-сян, Хуан Цзы-жун （山東桃科銅鎳礦床中紫硫鎳鉄礦的研究. 陳正, 於祖相, 黃子榮）, 地質學報, Дичжи сюэбао, Acta geol. sinica, 1956, 36, № 4, 525—533 (кит.; рез. англ.)

С применением методов — хим., рентгеновского и микроскопич. изучен виоларит из эллиптич. рудных тел в горнблендите. Ассоциирующие минералы: пирит, пирротин и халькопирит. Виоларит образовался раньше пирротина, но позже пирита. Хим. состав (в %): Ni 34,91, Fe 17,65, Co 0,03, Cu 0,04, S 37,02, нерастворимый остаток 2,37, прочие 7,98. Дополнительно определено 1% H_2O и 2,02% SO_4. Спектральный анализ открыл ~1% Si и 0,1—0,05% Al, Ca, Mg, Cr, Ba, Ti, Mn. Г. Воробьев

17421. К номенклатуре метаморфических пород железорудных формаций. Петров Р. П., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 9, 54—71

Критика, отбор и систематика терминов применительно к метаморфич. железным рудам. Библ. 22 назв. Г. Воробьев

17422. Ортит, танталит-колумбит и берилл из Нампула и Алту-Лигонья (Мозамбик). Коррейа-Невиш, Гедиш-ди-Карвалью (Alanite, tantalite-columbite e berilo de Nampula e Alto-Ligonha (Moçambique). Correia Neves J. M., Guedes de Carvalho R.), Mem. e notíc. Museu e lab. mineral. e geol. Univ. coimbra e centro estud. geol., 1956, № 41, 18—25 (порт.; рез. англ.)

Приведены результаты морфологич., рентгенографич. и хим. исследования кристаллов из метаморфич. формации (в составе гранитно-гнейсового комплекса). Хим. состав ортита (в %): SiO_2 34,10, Al_2O_3 22,20, CaO 15,22, FeO 8,54, CeO_2 9,07, TR группы Ce 5,90, TR группы Y 0,25, ThO_2 1,30, MnO 0,68, MgO 2,27, R_2O (в пересчете на K_2O) 0,20, TiO_2 0,15, P_2O_5 0,07, BeO следы, п. п. п. 0,60, сумма 100,55. Хим. состав танталита-колумбита (в %): Nb_2O_5 61,40, Ta_2O_5 15,30, FeO 14,60, MnO 5,06, TiO_2 1,20, SiO_2 0,83, MgO 0,22, CaO 0,12, ZrO_2 0,09, SnO_2 0,08, сумма 98,90. WO_3 и TR не обнаружены. Хим. состав берилла (в %): SiO_2 62,99, Al_2O_3 18,65, Fe_2O_3 4,29, BeO 13,02, CaO 0,10, MgO следы, Na_2O + + K_2O 0,30, P_2O_5 0,05, п. п. п. 0,59, сумма 99,99. Для перекристаллизации частично метамиктного ортита проводился нагрев до 850° в течение 16 час. Р. Хмельницкий

17423. Вторичные кварциты и связанные с ними высокоглиноземистые породы Чирагидзор-Тоганалинского рудного поля. Алиев В. И., АзәрбССР Элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 7, 31—45 (рез. азерб.)

Кварциты образовались за счет метасоматич. изменения кварцевых порфиров, их туфов и туфобрекчий в добатское время. Минералогич. состав: кварц (реликтовый, вторичный I и вторичный II), серицит (до 70—80%), пирит, зунит ($Al_{13}Si_5O_{20}$ $(OH, F)_{18}Cl$) — до 80—90%; состав (в %): Al_2O_3 58,1, SiO_2 27, F 6,06, Cl 4,14, H_2O 6,04), флюорит (до 25—30%, замещает зунит), диаспор (до 70—80%), пирофиллит, рутил, топаз, апатит. Гидротермальный процесс состоял из двух этапов: 1) высокотемпературная метасоматич. переработка кварцевых порфиров с образованием гипогенно-осветленных пород (диаспор, зунит, топаз, флюорит) и 2) массовое выпадение сульфидов из колл. р-ров с образованием крупных рудных залежей. Г. Воробьев

17424. Некоторые мраморы из португальского Тимора. Котелу-Нейва (Alguns mármores do Timor português. Cotelo Neiva J. M.), Mem. e notíc. Museu e lab. mineral. e geol. Univ. Coimbra e Centro estud. geol., 1955, № 38, 53—58 (порт.; рез. франц., англ.)

Исследуемые мраморы представляют собой массивные кристаллич. породы с гранобластич., микрогранобластич., порфиромикрогранобластич. структурой. Пределы хим. состава 7 обр. (в %): CaO 52,00—54,27, MgO 0,75—1,98, FeO 0,09—0,46, MnO сл.— 0,14, Fe_2O_3 0,04—0,40, Al_2O_3 0,02—0,28, K_2O сл.— 0,11, Na_2O 0,05—0,37, CO_2 41,59—43,55, SiO_2 0,20—3,25, H_2O^+ 0,12—0,30, H_2O^- 0,03—0,11, TiO_2 сл.— 0,03, P_2O_5 0,17—0,27, SO_3 0,02—0,12, S 0,02—0,07. Р. Хмельницкий

17425. Полиметаморфизм кристаллических сланцев Западных Кейв. Суслова С. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 12, 60—69 (рез. англ.)

Изучены силлиманитовые, ставролит-силлиманитовые, кианитовые и кианит-ставролитовые сланцы Кейвской тундры в центральной части Кольского п-ва. Описаны псевдоморфозы силлиманита по кианиту, мусковита по силлиманиту, каолинита по силлиманиту, параморфозы кианита по хиастолиту и андалузиту, двойные параморфозы силлиманита по кианиту и последнего по андалузиту. Таким образом, устанавливается следующая последовательность в минералообразовании: андалузит → кианит → силлиманит → мусковит, каолинит. Обсуждаются причины возникновения названных минералов. Г. Воробьев

17426. О приконтактовом метаморфизме в Вышковском районе. Лазаренко Эрик, Геол. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1957, № 4, 182—183

Изучена зона контакта кварцевых диорит-порфиритов и гранодиорит-порфиритов с глинистыми сланцами. Приконтактовый метаморфизм выразился главным образом в ороговиковании, с новообразованиями кварца, полевых шпатов, биотита, диопсида, карбоната и пирита. Карбонатизация и пиритизация связаны с более поздней гидротермальной деятельностью. Г. Воробьев

17427. Сообщение о нахождении спандита и тиродита в районе Нагпур, Бомбей. Басу (A note on the occurrence of Spandite and Tirodite from Nagpur District, Bombay. Basu Nitin Kumar), Sci. and Culture, 1957, 22, № 10, 576—578 (англ.)

Спандит обнаружен в зоне красных гранатов, разделяющих белый и черный мрамор, тиродит — вблизи сбросовой зоны в виде вкрапленности в браунитовой руде или зерен на разделе браунита и кварца. Определены оптич. свойства тиродита. Хим. состав спандита (в %): SiO_2 36,76, Al_2O_3 7,44, Fe_2O_3 19,11, FeO 0,90, MnO 15,10, CaO 20,12, MgO 0,20, сумма 99,63. Спандит является метаморфич. продуктом, образованным в результате взаимодействия марганецсодержащих и известковых слоев с железом. Тиродит мог образоваться из родонита при регрессивном катаклазе. Р. Хмельницкий

17428. К вопросу об образовании дурбахита из Сент Круа-о-Мин. (Департамент Верхний Рейн). Юнг (Contribution à l'étude du mode de formation de la durbachite de Sainte Croix-aux-Mines (Haut-Rhin). Jung Jean), Sci. terre, 1955, Numéro hors sér., 77—84. Discuss., 85—86 (франц.)

Проведено петрографич. и хим. исследование дурбахита (Д) и окружающих его пород (гранитов и гнейсов). В ряду гнейс — Д — гранит Д имеет максим. содержание Fe^{2+}, Mg, Ca; более высокое, чем в гнейсе, содержание K, при миним. содержании Si и Na и меньшем, чем в гнейсе, содержание Al. Отсюда сделано заключение, что Д образовался в результате обогащения гнейса Fe, Mg, Ca и K вблизи гранитного массива. Это подтверждает теорию фронта гранитизации Рейнольдса. Л. Афанасьева

17429. Медные сланцы, песчаные руды и кобальтовые образования в горах Рихельсдорфа (Гессен). Мессер (Kupferschiefer, Sanderz und Kobaltrücken im Richelsdorfer Gebirge (Hessen). Messer Ernst.— Hess Lagerstättenarch, 1955, № 3, 183 S., 29 Tafln) (нем.)

17430. Минералогический состав руд Лабинского месторождения марганца. Хетагуров Г. В., Катова Л. М. Сб. научн. тр. Северо-Кавказск. горнометаллург. ин-т, 1957, вып. 14, 42—48

Приведены результаты микроскопич., термич., хим. и спектрального изучения марганцевых руд в долине р. Лабы на Северном Кавказе. Руды приурочены к пескам и рыхлым глинистым песчаникам палеогена. Минералогич. состав (в об.%): родохрозит 10—35, кальцит и Ca-родохрозит 5—15, пиролюзит и псиломелан до 1—2, пирит до 1, кварц 30—60, а также гидроокислы Fe, глауконит, мусковит, биотит, эпидот. Пределы хим. состава (по 11 анализам, в %): MnO 3,67—18,07, MnO_2 0,98—2,21, Fe 1,94—5,13, SiO_2 38,86—73,64, Al_2O_3 3,67—8,02, CaO 2,10—6,22, MgO 0,17—2,17, S (общ.) 0,60—1,35, п. п. п. 5,46—19,72. По данным 6 спектральных анализов, колич. соотношение микроэлементов в рудах $Ba > V \geqslant Ti > Cu \geqslant Zn = Pb > Co > Ag > Ni$. Г. Воробьев

17431. О преобразовании медно-сульфидных минералов в электрическом поле. Эрлих Э. Н., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 4, 445—453

Рассмотрены изменения и превращения некоторых сульфидных минералов в поле постоянного тока (напряжение 2—3 *в*, сила тока 0,02—0,03 *а*) при условиях, отвечающих природным процессам в зонах окисления и вторичного сульфидного обогащения. Диагностика продуктов производилась с помощью рентгеноанализа. Показано, что в случае совместного присутствия пирита и халькопирита (колчеданная руда) электролизу в 0,8%-ной H_2SO_4 подвергается лишь последний. В разб. р-ре $CuSO_4$ по пириту (катод) развивается ковеллин. При окислении в H_2SO_4 блеклой руды выделяется окись Sb. В $CuSO_4$ галенит (катод) дает куприт и англезит, халькозин — мелаконит. Во всех случаях состав продуктов указывает на близость искусств. процессов к природным. А. Чемоданов

17432. Происхождение кварцево-слоистых железных руд. Обзор состояния вопроса. Гейер (Die Herkunft der quarzgebänderten Eisenerze. Eine Übersicht der Problemlage. Geijer Per), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, 91, № 1-3, 223—238 (нем.)

Обзорная статья. Библ. 44 назв. Л. Афанасьева

17433. Месторождения минеральных красок Советского Закарпатья и их генезис. Ермаков Н. П., Геол. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1957, № 4, 111—120

Приведены геология, морфология, состав и качеств. характеристика минер. красок из Иршавского и Новоселицкого месторождений, характеризующих собой и другие месторождения Иршавской котловины в Закарпатье. Краски приурочены к глинистой коре выветривания туфовых пород. Минералогич. состав: каолинит, леверрьерит, опал, халцедон, кварц, гематит, гидрогематит, гидрогётит и обломки первичных породообразующих минералов. Пределы хим. состава (по 12 анализам, в %): SiO_2 30,4—62,66 (белая), Al_2O_3 6,83—28,31, Fe_2O_3 1,26 (белая) — 32,82 (желтая), FeO 0,07—0,57, MnO до 1,66, MgO до 2,10, CaO 0,27—0,81, SO_3 до 1,30, H_2O+ 8,51—11,14 (3 опр.), H_2O- 4,69—4,95 (3 опр.). Описаны следующие оттенки цветов: белый, желтый, сиреневый, фиолетовый, розовый, кирпичный, малиновый и др. Определены механич. состав, маслоемкость, кроющая способность и произведено лабор. обогащение сухим и мокрым способом. Сырье может применяться в лако-красочной, строительной и художественной пром-сти. Г. Воробьев

17434. Натроотенит. Черников А. А., Крутецкая О. В., Органова Н. И., Атомн. энергия, 1957, 3, № 8, 135—140

В 1953 г. в безымянном гранодиоритовом массиве (в пределах СССР) обнаружен новый минерал, по своим свойствам близко стоящий к отениту. Он образует лимонно-желтые и салатно-желтые удлиненные или квадратные тонкотаблитчатые пластинки с совершенной спайностью по (001) и менее совершенной по (100). Минерал хрупкий. Твердость 2—2,5. Уд. вес опред. 3,584, вычислен. 3,89. Блеск по плоскостям спайности (001) перламутровый, а в других направлениях — стеклянный. Хорошо растворяется в к-тах, окрашивая р-р в желтовато-зеленый цвет. При нагревании в закрытой трубке выделяет воду и становится соломенно-желтым и рыхлым. С бурой и фосфорной солью дает характерную р-цию на U. В УФ-лучах люминесцирует ярким зеленовато-желтым цветом. Получены спектр люминесценции и его микрофотограмма, указывающие на сходство нового минерала с отенитом. Под микроскопом в иммерсии видны кристаллы квадратного очертания зеленовато-желтого и бледно-желтого цвета; интерференционная окраска бледно-желтая. Кристаллы одноосны, (—); No = 1,578, Ne = = 1,559, плеохроизм слабый, по No светло-желтый, по Ne бледно-желтый. При нагревании до 35—40° в течение двух суток величины показателей преломления возрастают для No до 1,585 и для Ne до 1,564. Хим. состав (в %): UO_3 61,9, P_2O_5 15,56, Na_2O 5,62, CaO 1,2, SiO_2 1,6, CO_2 0,24, MgO 0,43, Al_2O_3 0,32, Fe_2O_3 0,97, H_2O+ 4,05, H_2O- 9,02, сумма 100,91. В другом образце неполный хим. анализ показал (в %): UO_3 62,53, P_2O_5 14,69, Na_2O 6,88, CaO 0,14, H_2O (общее) 14,84, сумма 99,08. Спектральный анализ подтвердил данные хим. анализов. Предполагаемая ф-ла $Na_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Полученная рентгенограмма совпадает с рентгенограммой синтезированного натроотенита. Г. Воробьев

17435. **О присутствии недавно образовавшегося отенита в измененных гранитах района Мальевр-Лез-Эпесс (Венде).** Рубо, Коппан (Sur la présence d'autunité de formation récente dans les granites altérés de la région Mallièvre-Les Epesses (Vendée). Roubault Marcel, Coppens René), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 1, 101—103 (франц.)

При изучении под бинокуляром в УФ-свете измененного гранита обнаружены мельчайшие (0,1 *мм*) чешуйки отенита, которые покрывают многочисленные трещины в граните, и, по-видимому, ассоциируют с глинистым в-вом. По данным флуоресцентного анализа, содержание U в породе составляет $1,2—1,4 \cdot 10^{-5}$%, а в отдельных случаях достигает $3 \cdot 10^{-5}$%. Однако измерения на Г.—М.-счетчике не обнаружили заметного γ-излучения, что свидетельствует об отсутствии продуктов радиоактивного распада U. Исследование с помощью ядерной фотоэмульсии показало преобладание коротких пробегов α-частиц и отсутствие длинных пробегов, соответствующих, напр., RaC'. На основании этих данных авторы считают, что образование отенита произошло в современное или очень недавнее геологич. время путем адсорбции U из водн. р-ров глинами, образовавшимися при разрушении пород. Л. Афанасьева

17436. **Об образовании церуссита.** Христофоров Б. С., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 4, 508—510

На основании теоретич. предпосылок и эксперим. данных по растворимости сульфатов и карбонатов Pb и Ca автор приходит к выводу, что церуссит в зоне окисления образуется за счет англезита и карбоната (или бикарбоната) кальция по схеме: $CaCO_3 + PbSO_4 = CaSO_4 + PbCO_3$. Образующийся одновременно $CaSO_4$ (гипс) встречается изредка в ассоциации с церусситом, но чаще всего растворяется и выносится циркулирующими в этой зоне водами. В. Кудряшова

17437. **Геология бокситовых месторождений Венгрии.** Бардоши Д., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 9, 3—18

Бокситовые месторождения Венгрии относятся к «карстовому» типу и приурочены главным образом к территории Средних гор; меньшая часть располагается в северо-восточной и южной частях страны. Минералогич. состав руд (в %): гидраргиллит до 70, бёмит до 70, диаспор до 46, каолинит 0,5—64, гематит 2—34, гётит до 12, окислы Ti 1—3, кальцит до 4. По данным 500 полных хим., 60 000 частных хим. и 100 спектральных анализов, пределы содержания отдельных компонентов в рудах (в %): Al_2O_3 25—68, SiO_2 0,5—42, Fe_2O_3 3—36, TiO_2 0,6—5,0, CaO 0,02—4,6, MgO 0,001—1,8, R_2O до 0,19, MnO_2 0,001—0,8, P_2O_5 0,02—1,22, Cr_2O_3 0,01—0,15, V_2O_5 0,03—0,35, S 0,004—0,113, SO_3 0,01—1,5, CO_2 0,01—2,3, п. п. п. 9—29; B_2O_3 0,0015—0,090, BaO 0,0015—0,050, BeO 0,0002—0,0038, Co_2O_3 0,0009—0,022, Cu 0,0008—0,024, Ga_2O_3 0,0026—0,084, GeO_2 до 0,00030 (Нирад), Li_2O_3 0,0008—0,094, MoO_2 0,0001—0,010, Nb_2O_5 0,01—0,10, Ni_2O_3 0,001—0,075, PbO 0,0004—0,018, SnO_2 0,0002—0,0029, SrO 0,0021—0,41, ZrO_2 0,005—0,11, ZnO 0,004—0,007 (для Ганта). Кратко приводятся геологич. обстановка, морфология и теории генезиса бокситов. Г. Воробьев

17438. **Геосинклинальные фосфориты в южном Улутау Центрального Казахстана.** Книппер А. Л. (Geosynclinal phosphorities from the Ulutau of Central Kazakhstan. Knipper A. L.), Докл. АН СССР, 1957, 113, № 3, 601—604

17439. **Изучение редких элементов в битуминозных углях и лигните. 1. Германий в лигнитах из района префектур Северная Миеджи и Южная Айватэ.** Ока, Канно, Аюсава, Хага (Rare elements in bituminous coal and lignite. 1. Germanium in lignites from North Miyagi and South Iwate prefectural ares. Oka, Kanno, Ayusawa, Haga), Bull. Res. Inst. Mineral Dressing and Met., 1955, 11, 17—28 (японск.)

Определено содержание Ge в 459 образцах. Максим. конц-ия $3,57 \cdot 10^{-2}$% (на беззольный сухой образец). Содержание Ge в образцах лигнита древесного происхождения является повышенным.

Chem. Abstrs., 1955, 49, № 21, 15209. Masayoshi Wada

17440. **Геохимическая характеристика пород палеозоя Тенгизской впадины.** Богородицкая Н. И., Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 239—250

В разрезе изученных пород выделены две толщи. I. Карбонатные породы нижнего карбона в интервале 1245,5—1496 *м* представлены в основном известняками, примесь глинистого и песчанистого материала 20—46%, глинистые фракции относятся к гидрослюдам иллитового типа, отмечена сильная окремненность. Органич. в-во, по данным термич. анализа, относится к сапропелевому ряду. Результат водн. вытяжек (в %): общая минерализация (М) 0,08—0,163 (данные 8 образцов); Cl 0,022; SO_4^{2-} 0,008—0,56; HCO_3^{1-} 0,022; Ca^{2+} 0,016; Na^+ 0,015; Mg^{2+} 0,002. Водорастворимые соли (экв. %): NaCl 27—66; $CaCl_2$ 12—46. С увеличением содержания глинистого в-ва уменьшается кол-во $CaCl_2$. В прослое песчаника (1400 *м*) отмечена очень высокая М водн. вытяжки: 0,4%. Содержание Ca 0,1%. Анализ пластовой воды с этой глубины (в %): Cl^- 8,9; SO_4^{2-} 0,05; HCO_3^- 0,004; Ca^{2+} 4,09; Mg^{2+} 0,04; Na^+ 1,05. Br^- 13 *мг* на 100 *г* воды; уд. в. 1,129. Для этих рассолов отмечено преобладание $CaCl_2$ над NaCl в 3—8 раз; отмечено большое кол-во сульфидной S; абс. содержание Fe^{2+} 0,01—1,76%. II. Терригенные породы верхнего карбона и нижней перми 39—1245,5 *м*, содержат очень мало карбонатов (нерастворимый остаток 70—88%), в основном кальцита; FeO 5—3,9, $Fe^{3+}/Fe^{2+} < 1$; S^{2-} 0,04—0,09, сульфатная S отсутствует. Нижняя, песчано-алевролитовая часть толщи (614—1245,5) характеризуется высокой М (в %): 0,45—0,63; Cl 0,25—0,36, преобладает $CaCl_2$ (спиртовые вытяжки); HCO_3^- 0,007—0,032. Верхняя (39—614 *м*) аргиллито-алевролитовая часть (экв. %): $NaCl_2$ 60—70; гидрокарбонаты Ca и Mg 18—20; Na_2SO_4 5—8; вверх по разрезу появляется $NaHCO_3$ 12—14 и $CaSO_4$ 7; органич. в-во 0,02—1,39, в песчаниках не больше 0,68. Л. Флерова

17441. **Тяжелые минералы из детритовых отложений в Босела, Ургейруи и Круту (Брага).** Гонсалвиш-Пуреза (Minerais pesados dos depósitos detriticos de Boucela, Urgueiros e Gruto (Braga), Gonçalves Pureza F.), Mem. e notíc. Museu e lab. mineral. e geol. Univ. coimbra e centro estud. geol., 1956, № 41, 14—17 (порт.; рез. франц., англ.)

Исследованы образцы пород из четвертичных террас. Только в одном случае не обнаружены минералы ряда танталит-колумбит. Один образец содержит монацит. Величина радиоактивности (выраженная в % U_3O_8) 4 образцов лежит в пределах: 0,003—0,083. Р. Хмельницкий

17442. **Осадочно-петрографическое изучение бесфлецевых прослоев в каменноугольном районе Комло.** Гросс (Üledékföldtani vizsgálat a komloi liász kőszénösszlet néhány meddő kőzetén. Grossz Adám), Földt. közlöny, 1957, 87, № 2, 154—164 (венг.; рез. нем.)

Приведены 2 полных и 8 частных хим. анализов песчано-глинистых пород. Г. Воробьев

17443. **Корреляция бентонита с помощью спектральных анализов в серии Галф района Даллас, штат Техас.** Херрин (Correlation by spectrographic analysis of bentonite in the gulf series of Dallas area, Texas. Herrin Eugene), Field and Lab., 1957, 25, № 1, 5—16 (англ.)

На протяжении 15 *км* проведена корреляция бентонитов из верхнемеловых глинистых сланцев по отношению Si : Al и Ca : Mg. Для этой цели предложен оригинальный спектрографич. метод. По данным рентгеноструктурного анализа, бентонит состоит в основном из монтмориллонита с примесью 2% биотита, кальцита и кварца. Г. Воробьев

17444. О минералогическом составе девонских аргиллитов на востоке Татарии. Кирсанов Н. В., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. геол. н., 1957, № 4, 108—121

Приведены результаты комплексного физ.-хим. изучения (хим., спектральный, дифференциальный термич., обезвоживания, электронномикроскопич., рентгеноструктурный, механич. и другие методы) прослоев аргиллитов по разрезу девона Татарии. Механич. анализ относит их к категории алевритов. Основные глинистые минералы — каолинит и гидрослюды. По данным 38 неполных анализов и 6 дополнительных определений TiO_2, K_2O, Na_2O, SO_3, MnO, V_2O_3 химически охарактеризованы отдельные горизонты и фракции. Намечается общая тенденция к уменьшению кол-ва SiO_2 вверх по разрезу (с 70 до 48%) в соответствии с понижением содержания обломочного материала. Г. Воробьев

17445. Происхождение бентонита из Комлоска. Секи-Фукс (A komlóskai bentonit keletkezése. Székyné Fux Vilma), Földt. közlöny, 1957, 87, № 2, 135—146 (венг.; рез. англ.)

На основании хим., термич. и микроскопич. анализов глины Комлоска отнесены к Ca-бентониту. Описано 4 генетич. типа бентонита, различных по петрографич. и колл. свойствам: три образованы из риолитового туфа, а четвертый — из пироксенового андезита. Породы, содержащие стекловидные включения, представляют необходимый материал для образования монтмориллонита. Основность гидротермальных р-ров, высокая конц-ия Mg^{2+} и Fe^{2+}, поступивших из андезита, а также наличие силикатных р-ров и интенсивная окислительная среда положительно влияют на бентонизацию риолитовых туфов. Гидротермальные р-ры различного состава вызывают интенсивное движение кремневой к-ты, возникающей большей частью после образования монтмориллонита, причем в верхних горизонтах образуются твердые, похожие на кварцит бентониты с большим содержанием SiO_2. Приведены хим. и спектральные анализы названных материнских и вторичных пород. Р. Хмельницкий

17446. Определение палеотемператур по изотопному составу кислорода в кальците раковин некоторых меловых ископаемых Крыма. Тейс Р. В., Чупахин М. С., Найдин Д. П., Геохимия, 1957, № 4, 271—277 (рез. англ.)

Представлены результаты определения т-р по изотопному составу кислорода (ΔO^{18}) в кальците раковин некоторых юрских, меловых и палеогеновых ископаемых Крыма. Среднегодовые т-ры, рассчитанные по белемнитам, не остаются постоянными в течение мелового периода. В готериве, барреме и апте они постоянны (13,3°). В верхнем альбе и сеномане отмечается повышение т-ры (18,8—24,2°). Затем снова наступает понижение в сантоне, кампане и маастрихте. Т-ры, определенные по другим формам (серпулы, брахиоподы), оказываются более высокими и соответствуют сезонным изменениям. Для теплого времени года верхнего маастрихта был определен интервал т-р 18,2—20,9° при среднегодовой 13—15°. Выводы согласуются с предыдущими исследованиями (РЖХим. 1956, 32276; 1957, 51023). И. Задорожный

17447. Особенности глин департамента Иль-де-Франс. Фёгёр (Différenciation des argiles de l'Ile de France. Feugueur), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 35, 49—65. Discuss., 65—68 (франц.; рез. англ., нем.)

Приведены результаты стратиграфич. и палеографич. исследования глинистых отложений (с хим. анализами) в связи с изучением генезиса и экономич. вопросами. Р. Хмельницкий

17448. Глинистые минералы вулканических почв. Чеккони, Радаэлли (Minerali argillosi di terreni provenienti da zone vulcaniche. Cecconi Sergio, Radaelli Luciano), Ricerca scient., 1957, **27**, № 5, 1478—1481 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Приведены некоторые данные и обсуждены результаты гранулометрич., хим. и рентгеноструктурного анализов 12 образцов из различных вулканич. районов. В сравнительно молодых почвах независимо от состава материнских пород наиболее распространенными глинистыми минералами являются иллит и каолинит. В более древних — обнаружены монтмориллоноиды, которые также могут превалировать над другими. В более молодых породах глинистые минералы не обнаружены. Р. Хмельницкий

17449. Карбонатные конкреции среднего карбона Донбасса и их значение для изучения фациального состава угленосной толщи. Тимофеева З. В., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 10, 23—41

Приведены материалы по детальному изучению карбонатных конкреций свит C_2^5, C_2^6 и C_2^7 Донбасса. Были использованы методы исследования: микроскопич. изучение в прозрачных и окрашенных шлифах, определение показателей преломления минералов в иммерсионных препаратах, окрашивание пришлифовок, хим. и термич. анализы. Химически анализировались солянокислые вытяжки, с пересчетом на соли $CaCO_3$, $FeCO_3$, $MgCO_3$, $MnCO_3$. Исследования показали разнообразие морфологии конкреций, их структурно-текстурных особенностей и хим. минералогич. состава. Установлено, что состав их определяется только первичными условиями накопления осадков и почти не отражает влияния подстилающих и перекрывающих пород. Генезис конкреций раннедиагенетический. В. Кудряшова

17450. Химия глинистых минералов. Чаттерджи (Chemistry of clay minerals. Chatterjee B.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1956, 28, № 4, 336—351 (англ.)

На основе крит. обзора литературных данных о структуре, катионообменной емкости и кривых потенциометрич. титрования делаются выводы о природе кислотно-основных свойств глинистых минералов — каолинита, иллита и монтмориллонита. Оставлено обычное представление о глинистых минералах как о слабых к-тах и указано на значительную зависимость обменной емкости глин от величины pH. Для идентификации глинистых минералов в почвах предложен метод, основанный на определении pH и вязкости в ходе титрования H-формы глин р-ром NaOH, и содержании в глине K^+ и Mg^{2+}. Р-ры нейтр. солей вытесняют Al^{3+}, который связывает фосфаты почвы и переводит их в состояние, в котором они не усваиваются растениями. Монтмориллониты подвергаются заметному разложению при повторных воздействиях солевых р-ров; каолинит является более устойчивым. В. Анохин

17451. Петрографические исследования серии огнеупорных глин Хебского бассейна. Конта, Кужварт (Petrografický výzkum serie keramických jílů chebské pánve. Konta Jiří, Kužvart Miloš), Univ. carolina. Geol., 1956, 2, № 2, 171—200 (чешск.; рез. русск., нем.)

17452. Типы мелководных фосфоритоносных отложений среднего ордовика Иркутского амфитеатра.

Доминиковский В. Н., Либрович В. Л., Разведка и охрана недр, 1957, № 8, 6—10

В разрезе среднего ордовика присутствует два типа мелководных фосфоритоносных отложений: 1) прибрежные образования бассейна с нормальной соленостью вод (оолитовые фосфатно-железистые породы) и 2) отложения отмелей опресненного бассейна (ракушняковые и детритусово-зернистые фосфориты). Обсуждаются условия образования этих пород. Приведены частные хим. анализы. Г. Воробьев

17453. **О природе марганцевых стяжений. Бузер, Грюттер** (Über die Natur der Manganknollen. Buser W., Grütter A.), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1956, 36, № 1, 49—62 (нем.)

Исследованы 4 обр. донных морских марганцевых стяжений, полученных из разных коллекций. Величина уд. поверхности 6—191 $м^2/г$. Содержание Mn 15,5—44,4%, Fe 0,8—13,1%, отношение Mn : Fe 1,37—55. Исследована р-римость в HCl, приведены результаты рентгеноспектрального и электронномикроскопич. анализов. На основании литературных и эксперим. данных рассмотрена структура стяжений. Р. Хмельницкий

17454. **Периоды химического выветривания на территории Казахстана. Беспалов В. Ф., Соколов В. А.,** Уч. зап. Казахск. ун-та, 1957, 27, 55—66

Анализ литолого-стратиграфич. разрезов и сводной геологич. колонки показывает, что на территории Казахстана за время кайнозоя, мезозоя, палеозоя и верхнего протерозоя существовало не менее 8 эпох накопления продуктов хим. выветривания (и углей). Эпохи повторялись через 60—75 млн. лет, причем через 20—40 млн. лет имели место малые, более слабые периоды хим. выветривания. Необходимым условием для протекания процессов выветривания является сочетание длительно сохраняющихся пенепленизированных областей и водн. среды, где происходила дифференциация и захоронение осадков. В. Кудряшова

17455. **Прожилки эпигенетического каолинита в глинистых породах Воркутской свиты. Ратеев М. А.** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 1, 168—170

Краткое сообщение о результатах спектрофотометрич., рентгеновского, оптич. и дифференциального термич. анализов 7 образцов прожилкового каолинита с примесью хлорита из аргиллитов угленосных пермских отложений Печорского бассейна. Каолинит образовался в процессе эпигенетич. изменения глинистых пород, сопровождавшегося выносом щел.-зем. элементов и первоначальным выделением кальцита. Г. Воробьев

17456. **К познанию геохимии травертинов Сива-Брава. Пульхарт** (Příspěvek k poznání geochemie travertinů Sivé Brady. Pulchart Miroslav), Časop. mineral. a geol., 1957, 2, № 2, 143—147 (чешск.; рез. русск., англ.)

По данным 11 хим. анализов, в травертиновых осадках Сива-Брада содержится 0,019—0,153% фтора; при этом в молодых осадках F больше, чем в фоссилизированных органич. остатках. Воды трех минер. источников содержат 3,2—3,6 *мг/л* F. Спектроскопич. состав травертинов (по 5 анализам, в %): Ca и Mg $n \cdot 10$; Mg, F и Mn $n \cdot 1$; Si, F, Mn, Wa, Sr и P $n \cdot 10^{-1}$; Be, Si, Mn, Ti P, Al, F, Fe, Na и Sr $n \cdot 10^{-2}$, As, Be, Ba, Fe и P $n \cdot 10^{-3}$; Pb, Ag, Cu, Al, Be и Zn $< n \cdot 10^{-3}$. Г. Воробьев

17457. **Исследования глинистых коллоидов различных гессенских почв. Прейссе** (Untersuchungen über die Tonkolloide verschiedener hessischer Böden. Preusse Hans-Ulrich), Notizbl. Hessisch. Landesamtes Bodenforsch. Wiesbaden, 1957, 85, 334—379 (нем.)

Исследовано 9 почвенных разрезов: на граните, диорите, базальте, девонском глинистом сланце, карбоновых граувакках, мезозойских — пестроцветном песчанике, красном песчанике и раковинном известняке и современном лёссе. Каждый разрез включает 2—4 горизонта. Приведены хим. анализы материнских пород и трех фракций почв из каждого горизонта. Выполнены также рентгеноструктурные анализы, определены величины pH, сорбционные свойства и содержание органич. в-ва в коллоидах. Установлено, что глинистые фракции, по сравнению с исходными породами, как правило, обеднены SiO_2 и обогащены полуторными окислами. Сорбционная способность глинистого материала зависит от кол-ва оснований в исходной породе. В большинстве случаев сорбционная способность уменьшается кверху разрезов. Основной глинистый минерал — иллит, и только на базальтах образуется монтмориллонит; в меньших кол-вах образуются каолинит (уменьшается в верхних горизонтах) и аллофан. Г. Воробьев

17458. **Практическое применение петрографии углей. Ионеску** (Aplicaţiile practice ale petrografiei cărbunilor. Ionescu N. M.), Rev. minelor, 1957, 8, № 7, 324—337, 301—302 (рум.; рез. русск., англ., нем., франц.)

17459. **К вопросу разработки цифровой номенклатуры румынских углей. Крецулеску** (Contribuţii la stabilirea unui nomenclator cifric al cărbunilor romîneşti. Creţulescu C.), Rev. minelor, 1957, 8, № 7, 337—341, 301—302 (рум.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Предлагается классифицировать угли по основным физ.-хим. показателям (зольность, влажность, теплопроводность), обозначаемых в виде шифра. Г. Воробьев

17460. **Об изменении качества нефти в нижнем отделе (НКП, КС, ПК) продуктивной толщи Сураханского месторождения и вопросы ее миграции. Садыгов А. М.** (Сураханы ятағында мəhсулдар гатын алт шөʼбəсиндə (КүГ, КД вə КА) нефтинин кейфиййəтинин дəйишмəси вə миграсиясы мəсəлəлəри hаггында. Садыгов Ə. М.), Аспирантларын əлми əсəрлəри. Азəрб. унив., Научн. тр. аспирантов, Азерб. ун-т, 1957, вып. 1, 115—129 (азерб.; рез. русск.)

На центральном тектонич. поле месторождения вес нефти и процентное содержание смол резко возрастают с глубиной, а потенциал бензина уменьшается. На юго-восточном и северо-восточном полях эта закономерность наблюдается не так резко. На центральном поле наиболее тяжелые нефти сосредоточены вокруг сброса. Это происходит вследствие того, что по плоскости трещины произошла миграция нефти. В первой ее фазе нефть, поднимаясь из нефтематеринских — олигоценовых и миоценовых отложений, насыщала подкирмакинскую свиту и нижние горизонты кирмакинской свиты. В этой фазе преимущественную роль сыграла боковая миграция. Во второй фазе нефти, насыщающие ПК и нижние горизонты КС, поднялись по трещинам, образованным послеплиоценовыми тектонич. движениями, в вышележащие горизонты толщи. При этом основную роль сыграла вертикальная миграция. Р. Хмельницкий

17461. **Обменные катионы в засоленных и солончаковых почвах Саскачевана. Янцен, Мосс** (Exchangeable cations in solodized-solonetz and solonetz-like soils of Saskatchewan. Janzen W. K., Moss H. C.), J. Soil Sci., 1956, 7, № 2, 203—212 (англ.)

Определение обменных катионов в образцах почв производилось путем их вытеснения в р-р при двукратном центрифугировании со свежими порциями р-ра ацетата NH_4^+ при pH 7,0. Обменный H^+ определялся по изменению pH экстракта; Na^+, K^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} — стандартными методами. Параллельно определялись pH и электропроводность почвенных паст и водн. вытяжек стандартным методом. Приведены циф-

ровые таблицы средних результатов анализа для различных почвенных горизонтов. Обсуждается возможность установления рациональной классификации солончаковых почв на основе полевых и лабор. анализов и выяснения их генезиса. В. Анохин

17462. **Исследование болотных почв и отложений Вадден-Зе в области Тённер. Расмуссен** (Investigations on marsh soils and Wadden Sea sediments in the Tønder region. Rasmussen Kjeld), Geogr. tidsskr., 1956, 55, 147—170 (англ.; рез. датск.)

Приведены результаты физ.-хим. исследований и данные по катионному обмену. Г. Воробьев

17463. **Черноокрашенные сульфидсодержащие слои морских почв, найденных в Уитстебл, Кент. Перкинс** (The blackened sulphide-containing layer of marine soils, with special reference to that found at Whitstable, Kent. Perkins E. J.), Ann. and Mag. Natur. History, 1957, 10, № 109, 25—35 (англ.)

Темная окраска исследованных морских почв в графстве Кент обусловлена содержанием в них сульфидов Fe. Рассмотрены вопросы, связанные с образованием и условиями залегания сульфидсодержащих почв. Т-ра сильно влияет на жизнедеятельность бактерий, участвующих в образовании сульфидов Fe. А. Фуфаев

17464. **О содержании микроэлементов в некоторых почвах, развитых на рудных породах. Малюга Д. П., Макарова А. И.**, Почвоведение, 1956, № 1, 50—53

Приведены неполные данные по изучению Актюбинского рудного р-на (I), Тувинской автономной обл. (II) и Восточного Забайкалья (III). Содерж. микроэлементов в почвах (в %): I Ni $5{,}0\cdot10^{-3}$ — $6{,}2\cdot10^{-1}$, Co $2{,}0\cdot10^{-3}$ — $4{,}3\cdot10^{-2}$, Cu $2{,}0\cdot10^{-3}$ — $3{,}2\cdot10^{-2}$; II (500 спектральных определений) Ni $5{,}0\cdot10^{-4}$ — $3{,}0\cdot10^{-3}$, Co $(1{,}0—2{,}5)\cdot10^{-3}$, Cu $(1{,}0—5{,}0)\cdot10^{-3}$, V $5{,}0\cdot10^{-4}$ — $2{,}0\cdot10^{-3}$, Cr $5{,}0\cdot10^{-4}$ — $4{,}0\cdot10^{-3}$, Pb сл. —$5{,}0\cdot10^{-4}$, W сл. —$1{,}0\cdot10^{-4}$, Zn сл. —$5{,}0\cdot10^{-3}$, Be сл. —$1{,}0\cdot10^{-3}$. Среднее содерж. в золе растений, собранных над мест-ниями I, равно (в %): Ni $3{,}0\cdot10^{-2}$, Co $3{,}5\cdot10^{-3}$, Cu $1{,}5\cdot10^{-2}$. Содерж. в природных водах III (5 обр., в % на сухой остаток): Be $1{,}0\cdot10^{-3}$, Pb $(1{,}0—7{,}5)\cdot10^{-3}$, Zn $7{,}5\cdot10^{-3}$ —$2{,}5\cdot10^{-2}$, Cu $5\cdot10^{-4}$ —$1{,}0\cdot10^{-3}$, Sr $2{,}5\cdot10^{-2}$ — $2{,}5\cdot10^{-1}$, Ba $1{,}0\cdot10^{-3}$ — $2{,}5\cdot10^{-2}$, Mn $2{,}5\cdot10^{-3}$ — $2{,}5\cdot10^{-1}$, Fe $5\cdot10^{-1}$ — 1,0, Si $5{,}0\cdot10^{-2}$ —1,0. Присутствие высоких конц-ий Ni в I является причиной эндемич. изменений у растений, а конц-ия Cr над хромитовыми мест-ниями вызывает общее угнетенное состояние растительности. Горные почвы II, в особенности над рудными мест-ниями, значительно богаче микроэлементами, чем почвы равнинных областей. Содерж. Co и Cu позволяет отнести II к меднокобальтовой биогеохим. провинции. Обилие мест-ний создало в III своеобразную биогеохим. провинцию, обогащенную Pb, Mo, Zn, Hg, Sb и другими металлами. Р. Хмельницкий

17465. **О принципах и методике составления обзорной гидрогеологической карты СССР. Зайцев И. К.**, Разведка и охрана недр, 1957, № 8, 38—43

17466. **Распределение влажности по глубине монолита торфяной залежи в зависимости от уровня стояния воды. Кужман Г. И.**, Тр. Моск. торф. ин-та, 1957, вып. 6, 100—107

17467. **Определение pH глины и почвы капельным методом. Медведева Г. А.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 132—136

Предлагается полевой метод определения pH глин и почв с точностью до единицы. На фильтровальную бумагу наносится сметанообразная суспензия породы и на мокром пятне с обратной стороны бумаги получают цветное пятно с серией индикаторов. М. Яншина

17468. **Новые исследования роли солей при разрушении пород. Педро** (Nouvelles recherches sur l'influence des sels dans la désagrégation des roches. Pedro Georges), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 23, 2822—2824 (франц.)

Исследован процесс разрушения пород при переменном увлажнении и высушивании образцов в присутствии различных солей. В р-р соли помещали обломки гранита общим весом 30—40 *г* и затем высушивали в термостате при т-ре 80° в течение 4 месяцев. После этого определяли вес разрушенной части и ее гранулометрич. состав. Наиболее слабое влияние на процесс разрушения оказывает чистая вода. Самыми эффективными в этом отношении оказались негигроскопич. соли, дающие хорошо образованные кристаллы (Na_2SO_4, $Mg(NO_3)_2$, $NaNO_3$). Однако и в этом случае вес разрушенной части породы не превосходит 0,8%. При воздействии р-ров солей Ca и Mg частицы продуктов разрушения имеют меньший размер, чем при действии других солей. По сравнению с биотитовым гранитом андезитовая лава оказывается более чувствительной к обработке смесью $NaCl + MgCl_2$, которая вызывает разрушение примерно на 2%. Авторы считают, что устойчивость пород зависит более от петрографич. структуры, чем от хим. состава, и является прямой функцией плотности породы. Л. Афанасьева

17469. **Удельная поверхность, гидрофильность и потенциальная набухаемость глин. Брейн, Коллинс, Вильямс** (The specific surface, water affinity, and potential expansiveness of clays. Bruyn C. M. A. de, Collins L. E., Williams A. A. B.), Clay Minerals Bull., 1957, 3, № 17, 120—127. Discuss., 127—128 (англ.)

На основании исследования 25 образцов бентонитов, черной глины и каолинита обсуждается механизм поглощения воды и связанного с этим набухания почв. Установлена зависимость между набуханием и наличием минералов ряда монтмориллонит — иллит. Р. Хмельницкий

17470. **Образование силикагеля на сольфатарах вулкана Головнина на острове Кунашир. Набоко С. И., Сильниченко В. Г.** Геохимия, 1957, № 3, 253—256 (рез. англ.)

В кальдере вулкана, наряду с многочисленными сольфатарами на молодых дацитовых куполах, встречено сольфатарное поле, приуроченное к озерным отложениям. В отдельных участках отложений при разламывании поверхности вытекает горячая студенистая масса геля кремневой к-ты. По данным хим. и спектральных анализов конденсата сольфатарного газа, воды гидросольфатара, газа кальдерного озера, силикагеля и рентгеноструктурного анализа опала с сольфатары вулкана Шевелуч показано, что образование геля кремневой к-ты происходит в результате окисления H_2S и SO_3 сальфатар в серную к-ту с последующим сернокислотным разложением пород. Горячий гель, содержащий до 50% воды, может заполнять трещинки. При охлаждении и обезвоживании силикагеля образуются опалы, которые при старении переходят в кварц. Р. Хмельницкий

17471. **К вопросу о миграции и накоплении микроэлементов (Cu, Zn и Pb) в генетических горизонтах почв над одной медной геохимической аномалией северо-западной Молдавии. Димофте, Марещ, Патроеску** (Observaţiuni asupra migrării si acumulării microelementelor (Cu; Zn; şi Pb) în orizonturile genetice a profilelor de sol din sectorul unei anomalii geochimice de supru din nord-vestul Moldovei. Dimofte Cezar, Mareş Ion, Patroescu Constantin), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. şhiinţ. natur., 1957, № 14, 187—203 (рум.; рез. русск., франц.)

Для установления поисковых критериев исследовано 58 проб из 3 профилей первично-подзолистой и 5 про-

филей горно-лесных почв над медной аномалией. Величины содерж. (в 10^{-4}%, соответственно для этих типов почв): Cu 9—65, 6—510, Zn 17,5—84,5, 30—115,5; Pb 6,25—50, 12,5—70; гумус (в %): 2,89—58,86, 1,83—52,40; pH 6,0—6,55, 6,0—6,8. Приведены диаграммы распределения микроэлементов. Р. Хмельницкий

17472. Химическое исследование воздуха и атмосферных осадков в Южном Шварцвальде. Нёйвирт (Luft- und niederschlagschemische Untersuchungen im Südschwarzwald. Neuwirth R.), Meteorol. Rundschau, 1956, 9, № 11—12, 215—218 (нем.)

Приведена методика и неполные данные, полученные на метеорологич. станциях в 1955 и 1956 гг. Результаты определения представлены в виде диаграмм месячных изменений конц-ий Na^+, Cl^-, NH_3-N, S, Na:Cl, pH в воздухе и в осадках. Установлена связь этих величин с направлением воздушных потоков. Р. Хмельницкий

17473. Изучение содержания дейтерия в природных водах Венгрии и растительных соках. Цике, Фодор-Чаньи (Study of the deuterium content of natural inland waters and vegetable saps. Czike K., Fodor J.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1956, 4, № 2, 131—142 (англ.; рез. русск.); Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 8, № 4, 439—448 (венг.)

Определение плотности воды проводилось поплавковым методом, который позволяет определить конц. D с точностью 0,4 γ. В качестве стандарта принята обычная водопроводная вода Будапешта. Перед определением все образцы подвергались очистке от загрязнений различными примесями. Установлено, что клеточные соки растений по содержанию D подразделяются на 3 группы: а) растения с большой поверхностью испарения (томаты, яблоня, виноград, шпинат) показывают увеличение плотности от 2,2 до 4 γ; б) клубни растений не показывают какого-либо заметного изменения плотности (картофель, редька, лук); в) надземные растения показали незначительное увеличение плотности от 0,8 до 1,0 γ (огурцы, грибы). Воды осадочного происхождения (дождь, снег), а также горячего источника с. Хевиз показали уменьшение плотности на 1,4—1,3 γ и 1,0 γ соответственно. Увеличение плотности на 2,6—3,0—2,1 и 1,8 γ обнаружено в глубоких скважинах в области Бекеш. В водах озера Ферте увеличение плотности на 3,5—3,0 γ, очевидно, вызвано разделением изотопов при испарении. Углекислые источники курортов показали незначительное увеличение плотности в пределах 0,2—0,8 γ. Вода Черного моря, взятая в районе г. Варна, показала увеличение плотности на 2,7 γ. Л. Кузьмина

17474. О роли воды в процессах преобразования органического вещества в ископаемом состоянии. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., Геол. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1957, № 4, 242—256

По литературным и эксперим. данным установлено, что значение воды как среды, необходимой для жизнедеятельности микроорганизмов, сказывается уже в торфяной стадии, где вода достаточно способствует глубокой биохим. переработке исходного скопления органич. в-ва. Роль воды как хим. активного соединения необходимо учитывать в буроугольной стадии, но особенное значение она приобретает при повышенных т-рах и давлениях. Преобразование органич. субстанции связано с термич. эффектом интрамолекулярных превращений, не сопровождающихся образованием относительно более богатых водородом битуминозных в-в, а выражающих хим. взаимодействие между молекулами воды, «гидратирующей» органич. в-во, и самим в-вом. При этом органич. в-во обогащается одновременно и водородом и кислородом. Последующие процессы декарбоксилирования приводят уже к абс. обогащению водородом. В угольном цикле деструкция протекает в отсутствие воды, что обеспечивает благоприятные условия для ассоциации продуктов распада, образования конденсированных систем и уплотнения органич. субстанции. Р. Хмельницкий

17475. К технике гидрохимического анализа. Определение свободной угольной кислоты в воде. Брнек-Костич (K tehnici hidrohemiskog ispitivanja Odredivanje slobodne ugljene kiseline u vodi. Brnek-Kostić A.), Glasnik biol. sek. Hrvatsko prirodosl. društvo, 1953 (1955), Ser. 2B, 7, 105—106 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Показана возможность применения при отборе пробы воды для определения в ней CO_2 цилиндрич. делительной воронки или бутылки Винклера. Описанный способ обеспечивает точный отбор пробы воды без ее встряхивания. Н. Туркевич

17476. Химические и планктологические изменения в Верхнем Боденском озере за последние 30 лет. Грим (Die chemischen und planktologischen Veränderungen des Bodensee-Obersees in den letzten 30 Jahren. Grim Julius), Arch. Hydrobiol., 1955, Suppl. 22, № 3-4, 310—321. Diskuss., 321—322 (нем.)

Резкое увеличение кол-ва фитопланктона за последние 30 лет не сопровождается таким же увеличением биогенных в-в; в частности, минеральный P, который отсутствовал в 1920 г. и лишь однажды констатирован непосредственно над грунтом в 1935 г., в 1950—1953 гг. обнаруживался только в виде следов. Сильное увеличение за это время дефицита O_2 наиболее резко проявляется в металимнионе, что позволяет говорить о замедленном эвтрофировании озера. В. Коншин

17477. Биогидрохимический режим нижнего течения р. Иори. Журавлев М. В., Мэ'рузэлэр. АзэрбССР элмлэр акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 5, 555—558 (рез. азерб.)

Наблюдения проводились в 1952—1954 гг. у с. Юсуфлы Самухского района, в 24 *км* выше устья. Т-ра воды колебалась от 2,1 (19. XII. 1953) до 30° (6. VIII. 1953), прозрачность 0,0 (паводок) — 5,0 *см* (межень), pH 7,86—8,28, содержится (в *мг/л*): взвешенных в-в 35 (5.III.1953) — 11 824 (29.V.1953 — селевой ливень), свободная CO_2 2,2—4,4, гидрокарбонатная CO_2 95,7 (VIII. 1953) — 314,6 (III. 1952), сухой остаток 342 (паводок) — 904. По Алекину, вода относится к сульфатному классу, группе Ca. Содержание в *мг/л*: фосфатного P 0,006—0,040, N аммонийного нет, нитритного 0,0004—0,0067 (в V 1953 г. 0,0333), нитратного 0,0—1 (в V 1953 г. 3,0), Si 5,0—7,1, Fe 0,05—0,30; O_2 101—128% насыщения. В. Коншин

17478. Заметки о кислородном опробовании Фладенс-Граунд. Стил (Notes on oxygen sampling on the Fladen Ground. Steele John H.), J. Martine Biol. Assoc. U. K., 1957, 36, № 2, 227—231 (англ.)

17479. Содержание свинца и ртути в воде р. Заале. Хейде, Лерц, Бём (Gehalt des Saalewassers an Blei und Quecksilber. Heide F., Lerz H., Böhm G.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 16, 441—442 (нем.)

Определено содержание в воде (в *мг/л*) Hg общей 0,046—0,160, растворенной 0,035—0,145, взвешенной 0,011—0,046, увеличивающееся вниз по течению, с местными максимумами в местах спуска соответствующих промышленных вод. За 1955 г. р. Заале вынесла 0,46 *г* Hg или 0,002 γ/*см*² всей водосборной площади. Кол-во (в *мг/л*) Pb общего 6,4—42,1, растворенного 1,4—8,8, взвешенного 5,0—37,8 с теми же изменениями конц-ии по течению реки, как и Hg. За 1954 г. р. Заале вынесла 46,2 *т* Pb или 0,19 γ/*см*² всей водосборной площади. В. Коншин

17480. Химический анализ в экологии на примере озер Озерного района в Англии. 1. Химический анализ. Маккерет 2. Различия в развитии водорослей.

Лунд (Chemical analysis in ecology illustrated from Lake District tarns and lakes. 1. Chemical analysis. Mackerett J. H. 2. Algal differences. Lund J. W. G.), Proc. Linnean Soc. London, 1957, 167, № 2, 159—164; 165—171 (англ.)

1. Воды Озерного района могут быть подразделены на 3 основные группы: 1) центральную, лежащую на Скоддавских сланцах и Борроубальских вулканич. породах, с минерализацией 0,15—0,3 *мэкв/л* и преобладанием ионов Na, H, Mg, Cl и SO_4; 2) воды, получающие значительную часть своего питания из Конистонских известняков и Баннисдальских сланцев, с минерализацией 0,5—2,0 *мэкв/л* и наличием ионов Ca и HCO_3 наравне с Na, Cl и SO_4; 3) воды у границы карбонатных пород с минерализацией 2—5 *мэкв/л* и преобладанием ионов Ca и HCO_3. На морское происхождение Na и Cl в водах указывает увеличение минерализации за счет этих ионов в зап. (прибрежной) части первой группы озер. Связь увеличения продуктивности планктона с одновременным увеличением общей минерализации объясняется тем, что последняя является показателем более интенсивного выветривания пород и более энергичного образования и перехода в р-р необходимых для растений в-в.

2. Связь между развитием планктона, с одной стороны, и общей минерализацией и содержанием соединений N, P, C и Si, с другой — имеет слишком общий характер, так что невозможно, исходя из хим. анализов, предвидеть колич. развитие планктона или объяснить разницу в производительности планктона в разных водоемах. В. Коншин

17481. **Химическая характеристика вод рек Донбасса и возможности использования их в сельскохозяйственном водоснабжении. Соболева И. М., Пельтихин С. В.**, Научн. зап. Ворошиловградск. с.-х. ин-та, 1957, 4, № 2, 135—141

Приведены краткие анализы 12 рек Донбасса, отмечена их высокая минерализация (832—3874 *мг/л*) и зачастую непригодность воды для питья и орошения. М. Яншина

17482. **К вопросу о характере гидрохимического стока рек Тургая и Иргиза. Сотников А. В.**, Вестн. АН КазССР, 1957, № 6, 71—73 (рез. каз.)

Минерализация в *г/л* (сухой остаток) бессточных рек Тургая и Иргиза равна в низовьях во время весеннего паводка 0,7—0,8, осенью в низовьях 2,3—2,4, еще ниже по течению 14—20, в участках, отделенных от основного русла, может достигать 101, тогда как в верховьях рек она равна 0,15. Район площадью ~9000 *км²*, где происходит полный расход воды рек на испарение, является зоной аккумуляции солей, приносимых водами, годовое суммарное кол-во которых составляет 1 013 400 *т*, причем ~ 40% представляют хлориды щелочей и до 35% — гидрокарбонаты щел. земель. При использовании этих рек на орошение необходимы мелиоративные мероприятия, чтобы предотвратить засоление почвогрунтов. В. Коншин

17483. **Прозрачность и цвет воды Мингечаурского водохранилища. Тарвердиев Р. Б.**, АзәрбССР Элмләр Акад. хәбәрнәри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 8, 89—95 (рез. азерб.)

Наблюдения производились в 1953—1956 гг. Изменение прозрачности (П) воды Мингечаурского водохранилища тесно связано с глубиной: П уменьшается по длине водохранилища от его головной части до верховьев и от центральных участков к прибрежным. Начальный период наполнения водохранилища характеризовался меньшей П, возраставшей с течением времени. Весной П небольшая (в IV 1955 г.— 0,7 *м*) и сильно увеличивается к лету; наибольшая П наблюдается осенью и зимой (максим. П 7,3 *м* была осенью 1955 г.), однако при сильных дождях поступление мутных вод может снизить П. Цвет воды Мингечаурского водохранилища равен № 5 шкалы Уле-Фореля. В. Коншин

17484. **О хемогенном карбонатообразовании в реках аридной зоны. Радушев В. И.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 180—181

В карбонатной части современных русловых осадков приустьевых частей Дона и Волги, наряду с типичными формами обломочного $CaCO_3$, встречаются мелкие игольчатые и пластинчатые кристаллики карбонатов хемогенного происхождения, а также карбонатные сферолиты и оолиты, связанные с диагенетич. процессами. Для хемогенного осаждения карбонатов в реках наиболее благоприятны мелководные участки прирусловых отмелей с более высокой т-рой и с большей мутностью воды. Можно считать, что значительная часть хемогенных карбонатов в морских осадках принесена реками. В. Коншин

17485. **О стоке органического вещества р. Волги. Колосова Нат. Н., Колосова Н. Н.**, Тр. Куйбышевск. мед. ин-та, 1957, 7, 105—111

Вода для анализа отбиралась на трех вертикалях (стержень, правый и левый берег) у Поляны им. Фрунзе в районе строительства Куйбышевской ГЭС. За период исследования VII 1951—VIII 1953 гг. окисляемость найдена (в *мг/л* O_2): бихроматная 22,9—35,7, перманганатная — 8,1—20,7 (38—65% бихроматной). Наиболее высокая окисляемость отмечается на пике паводка и в отдельные годы в июле и октябре. Общее содержание органич. C 8,6—13,4 *г/м³*. Годовой сток органич. в-ва составляет 5504,8 тыс. *т*, находясь в зависимости от водн. стока. Максимум развития планктона и бактерий обычно совпадает с максимумом органич. C или опережает последний. В. Коншин

17486. **Сток растворенных биогенных веществ реки Волги. Колосова Нат. Ник., Колосова Н. Н.**, Тр. Куйбышевск. мед. ин-та, 1957, 7, 115—133

Сбор проб воды производился с VII 1951 г. по VII 1953 г. на створе у Поляны им. Фрунзе в районе строительства Куйбышевской ГЭС. В содержании биогенных элементов (в *мг/л*) наблюдались большие колебания по годам и по сезонам. Из минер. форм N преобладал N нитратов (0,00—0,47), понижение их кол-ва летом не сопровождается их полным потреблением, за исключением IX — 1951 г.; аммонийного N 0,00—0,065, наибольшее содержание было в январе 1952 г. Из форм P преобладает минер. P взвешенных в-в, далее идут фосфаты (0,003—0,035). Кол-во раств. Fe 0,0—0,70 (с двумя подъемами весной и осенью). Растворенного Mn до 0,30. Разница в содержании биогенных элементов по створу в горизонтальном и вертикальном направлениях невелика и не имеет определенного характера. Общий сток биогенов в 1951—1952 гг. 116,5 тыс. *т*, в 1952—1953 гг. 174,2 тыс. *т*, из которого на весну приходится ~60%. В. Коншин

17487. **Поведение нафтеновых кислот в природных водах различного состава. Муликовская Е. П.**, Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1956, вып. 18, 126—142

Приводятся эксперим. данные по поведению нафтеновых к-т (НК) в водах различного состава и минерализации и данные, характеризующие содержание их в подземных водах Второго Баку, связанных с метановыми нефтями. Содержание НК в воде зависит от общей щелочности, с увеличением которой увеличивается их содержание, причем при натриевой щелочности их содержится больше, чем при кальциевой. С увеличением мол. веса нафтенатов уменьшается их растворимость. Так, в р-ре, содержащем 0,84 *г/л* $NaHCO_3$, при взаимодействии в НК с мол. в. 200, найдено, 1,4 *г/л* НК, а при взаимодействии с НК с мол. в. 380 найдено 0,95 *г/л* НК. Присутствие NaCl и Na_2SO_4 также снижает

содержание НК. Еще больше снижает содержание НК при всех равных условиях $CaCl_2$ и $MgCl_2$. В водах закрытых структур Cl — Ca типа с минерализацией 250—300 *г/л* незначительной щелочностью, а иногда кислотностью НК практически отсутствует (0,00001 *г/л*).
Ч. Кроль

17488. **Химические, радиологические, геологические и физиологические исследования минеральных вод и природных газов Венгерской автономной области РНР. Сабо, Шош, Шварц, Баньян, Вархейи** (Cercetarea chimica, radiologică, geologică şi fiziologică a citorva ape minerale şi gaze naturale din Regiunen Autonomă Maghiară. Szabo Arpád, Soos Ilona, Schwarcz Árpád, Banyai János, Varhelyi Csaba), Studii şi cercetari ştiinţ. Acad. RPR Fil. Cluj. Ser. I., 1955, 6, № 3-4, 141—160 (рум.; рез. русск., франц., венг.)

Изучался состав минер. вод Трансильвании. Составлена классификация вод; по анионному составу они разделяются на гидрокарбонатные, хлоридно-гидрокарбонатные, хлоридные и сульфатно-гидрокарбонатные. Содержание Rn составляет 0,005—9,69 *мкюри*. Состав вод представлен графически.
В. Красинцева

17489. **Материалы к вопросу о генезисе ионно-солевого состава карстовых вод. Дуров С. А.**, Научн. тр. Новочеркасск. политехн. ин-т, 1957, 38 (52), 5—20

17490. **К вопросу об особенностях химического состава и формирования вод VIII горизонта балаханской свиты продуктивной толщи Апшеронского полуострова. Тамразян Г. П., Каплун Б. Б.**, Мэ'рузэлэр. АзэрбССР Элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 7, 769—774 (рез. азерб.)

При изучении хим. состава пластовых вод (ПВ) установлено, что общая минерализация вод (в *мг-экв* на 100 *г* воды) меняется от 30—40 на юго-западе Апшерона до 330 на востоке. Высокая минерализация отмечается для р-на Бибиэйбата. Такая же закономерность отмечена и для Cl^-: от 8—12 до 160—170. Содержание SO_4^{2-} незначительно — до 0,6; HCO_3^- 3,5—10; нафтеновые к-ты 0,1—0,5; $Na^+ + K^+$ от 14—20 до 150; Ca^{2+} 0,1—0,4 с повышением до 3,8—5,0 в р-не Бибиэйбата и Кала; Mg^{2+} 0,2—0,8 с повышением до 4,8 для Бибиэйбата и Кала. Подобное распределение солевого состава связывается с перемещением ПВ из приподнятых областей Апшеронского архипелага на востоке в юго-западном направлении, причем воды огибали встречаемые на пути структурные поднятия (Калинское, Сураханское и др.). Кроме того, перемещение ПВ осложнялось на отдельных участках инфильтрацией морских и пресных вод.
Л. Флерова

17491. **О некоторых неверных взглядах на палеогеографию майкопа и условия формирования подземных вод Центрального и северо-западного Предкавказья. Гроссгейм В. А., Коротков С. Т., Котов В. С.**, Геол. нефти, 1957, № 7, 67—69

17492. **Новые данные по гидрогеологии центрального Предкавказья (Тезисы доклада, прочитанного 6. XII 1956 г.). Корценштейн В. Н.**, Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1957, 32, № 2, 161

17493. **Геология и запасы подземных вод в бассейне реки нижней Лоджпол-Крик, Небраска. Бьорклунд, Йохенс** (Geology and groundwater resources of the lower Lodgepole Creek drainage basin, Nebraska. Bjorklund L. J., Jochens E. R. Chemical quality of the water. Geol. Surv. Water-Supply Paper, 1957, № 1410, V, 76 pp., ill.) (англ.)

17494. **Анализ лечебно-минеральных вод из Боузасде-Рибаделаго (Замора). Касарес** (Analisis de las aguas mineromedicinales de las Bouzas de Ribadelago (Zamora). Casares R.), An. bromatol., 1956, 8, № 4, 471—477 (исп.; рез. англ.)

Данные анализа минер. воды (*г/л*): сухой остаток 0,3379, Cl^- 0,03173, SiO_2 0,05430, Fe^{2+} 0,00336, SO_4^{2-} 0,01515, Li^+ 0,00005, K^+ 0,00011, Na^+ 0,00804, Ca^{2+} 0,00565, Mg^{2+} 0,00017, Br^- 0,00023, J^- 0,00003, F^- 0,01160, S^{2-} 0,04008, CO_3^{2-} 0,02382. Щелочность воды (в *мг/экв*) 48,19, CO_3 3,97. Т-ра воды 15°, pH 8,26, радиоактивность $2{,}1 \cdot 10^{-9}$ *кюри/л*, кол-во растворенного N_2 27,6 *мл/л* (15°, 676 *мм* рт. ст.).
Н. Туркевич

17495. **Характеристика химического состава минеральных вод некоторых источников Закарпатской области. Орловский С. Т.**, Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1957, 18, 57—65

В результате исследования 12 источников приведены данные хим. анализов (в *г/л*): 1) минерализация (М) 1,912; CO_2 1,28, тип гидрокарбонатно-кальциево-натриевый; 2) М 1,55; CO_2 1,95, хлоридно-натриево-кальциевый; 3) М 0,31; CO_2 1,62; двууглекисло-натриево-кальциевый; 4) и 5) М 0,2 и 0,3; H_2S соответственно 0,83 и 0,49, гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые; 6) М 1,42; CO_2 1,13, гидрокарбонатно-кальциево-натриевый; 7) М 1,5; CO_2 0,89, двууглекисло-кальциево-магниевый; 8) М 2,28; CO_2 2,22, двууглекисло-кальциево-натриевый; 9) М 1,68; CO_2 2,2, хлоридно-натриевый; 10) М 1,71; CO_2, 2,47; Fe^{3+} 0,1; 11) и 12) М 0,72; CO_2 1,91 и М 0,33-гидрокарбонатно-кальциевые.
Л. Флерова

17496. **Содержание элементов ториевого ряда в горячих источниках Японии. 2—9. Симоката** (本邦温泉のトリウム系元素の含量. 第 2～9 報. 下方鐵藏), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 4—12; № 4, 558—565; № 5, 685—691; № 6, 848—858 (японск.)

2 — 3. Изучены воды источников префектуры Яманаси. Установлено значительное содержание Th. У выхода источников и по их течению отмечены бурые отложения гидроокиси Fe.

4. Определено содержание элементов ториевого ряда в бурых отложениях гидроокиси Fe у выхода горячих источников Арима и Масутоми. Во всех случаях содержание $MsTh_1$ значительно выше содержания RdTh. В 2 источниках содержание ториевых элементов в отложениях уменьшается вниз по течению источника, в других 2 оно не изменяется значительно, что объясняется, по-видимому, быстрым течением.

5. Определено содержание элементов ториевого ряда в воде (33 пробы) и отложениях (3 пробы) горячих источников о-ва Хоккайдо. Они обнаружены в источниках со сравнительно высоким содержанием сухого остатка. Максим. содержание Th отмечено в источнике Футамата.

6. Определено содержание элементов ториевого ряда в 55 пробах воды и 2 пробах отложений горячих источников Северо-Восточной Японии. Они обнаружены в 5 пробах, в 3 из них (источники Дзао и Тамагава) содержание торона довольно высоко. Оба источника с высоким содержанием торона находятся вблизи действующих вулканов и относятся к типу кислых квасцово-железно-купоросных источников.

7. Определено содержание элементов группы тория в 68 пробах воды из источников районов Канто и Тюбу. Торон обнаружен лишь в одном крепко хлористоводородном источнике Сикадзио.

8. По тороновому методу определено содержание элементов ториевого ряда в 70 пробах воды и 22 пробах илистых отложений минер. источников районов Тюгоку и Сикоку, часть которых является радиоактивными. Они обнаружены в 25 пробах. Содержание $MsTh_1$ во всех случаях значительно выше содержания RdTh. Максим. содержание торона было в радиоактивном источнике Икеда. Между содержанием элементов ториевого ряда и радона не отмечено зависимости. Обычно в источниках с большим содержанием Ra элементы ториевого ряда содержатся в большом кол-ве, хотя имеются исключения.

9. По тому же методу определено содержание элементов ториевого ряда в 66 пробах воды минер. источников о-ва Кюсю. Содержание торона отмечено в 4 источниках и лишь в одном из них оно значительно. Три из этих источников принадлежат к типу кислых железнокупоросных. Отмечается, что элементы ториевой группы часто обнаруживались также в кислых железнокупоросных источниках остальных районов Японии. Л. Левин

17497. **Распределение сернистого железа и сероводорода в отложениях глубоководных впадин северо-западной части Тихого океана. Остроумов Э. А., Шилов В. М.**, Геохимия, 1956, № 7, 25—38

Изучение содержания водн. сернистого железа — гидротроилита $FeS \cdot nH_2O$ и H_2S в осадках Японской, Курило-Камчатской и Алеутской впадин показало, что восстановление SO_4^{2-} в осадках этих впадин начинается уже в верхних горизонтах (~5 *см*) и быстро усиливается с глубиной. Кроме гидротроилита, образуется свободный H_2S, что отличает осадки впадин от осадков открытого океана, где процесс восстановления начинается на глубинах 3—4 *м* и свободного H_2S не содержится. Изучение распределения в осадках сульфидной серы и углерода органич. в-ва показало, что процесс восстановления SO_4^{2-} зависит не только от кол-ва органич. в-ва, но и от содержания определенных его форм. Приведены карты распределения гидротроилита и свободного H_2S в осадках Курило-Камчатской и Алеутской впадин. О. Шишкина

17498. **Свойства воды в проливе Джорджия (Британская Колумбия) и влияющие на них факторы. Талли, Додимид** (Properties of the water in the Strait of Georgia, British Columbia, and influencing factors. Tully John P., Dodimead Allan J.), J. Fish. Res. Board Canada, 1957, 14, № 3, 241—319 (англ.)

В проливе Джорджиа наблюдается стратификация воды на два слоя. В верхнем солоновато-водном слое происходит смешение воды р. Фрезер с морской водой, причем распределение хим. показателей пятнообразно и изменяется в связи с приливами и временами года. В нижнем слое океанич. воды ее свойства почти одинаковы в пространстве и во времени. Вблизи пролива приливная волна перемешивает воду, вследствие чего в фазу прилива стратификация здесь отсутствует, и только в фазу отлива обнаруживает верхний сильно неоднородный слой. Высокие конц-ии фосфатов свойственны океанич. воде, высокие конц-ии силикатов — воде р. Фрезер. Нитраты являются лимитирующим фактором развития фитопланктона. В. Коншин

17499. **Распределение и сезонные колебания кислорода в прилегающих к Японии морях. Итиэ** (On the distributions of oxygen and their seasonal variations in the adjacent seas of Japan (IV). Ichiye Takashi), Oceanogr. Mag., 1956, 8, № 1, 1—27 (англ.)

Рассматриваются вопросы распределения O_2 вдоль Куросио и в районе полярного фронта по данным 1954 г. Воды верхнего слоя Ойясио с $\sigma_t = 27$ богаче O_2, чем воды Куросио, тогда как в глубинных слоях наблюдается обратная картина. Распределение O_2 на поверхностях равных плотностей в северных и южных морях различно и может быть объяснено явлениями адвекции и бокового перемешивания. О. Шишкина

См. также: Физ. и хим. методы анализа минералов 17539, 17550. Радиоактивность 16973. Структура, состав и св-ва минералов 16820, 16864. 16867, 16868, 16939. Состав и св-ва руд, почв, пород, природных вод и углей 17506, 17529, 17538, 17539, 17563, 17587, 17591, 17592, 17598, 17607, 17608, 17610, 17618, 17619, 17627, 18363. Микроэлементы и минералы в живых организмах 6844Бх, 6846Бх, 6879Бх. Синтез минералов 16868

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

17500. **Развитие исследований по аналитической химии в СССР. Виноградов А. П.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 575—577

17501. **Вычисления при косвенном титриметрическом анализе при помощи номограмм. Фреден, Хеллер** (Calculul analizelor volumetrice indirecte en ajutorul nomogramelor. Frehden O., Heller Sara), Rev. chim., 1957, 8, № 1, 50—52 (рум.)

17502. **К вопросу применения комплексонов в химическом анализе и технике. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лукша Э. А.**, Latv. PSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 7, 113—118 (рез. лат.)

Найдено, что щел. р-ры комплексона III действуют на лабор. и в особенности на оптич. стекло значительно более разрушающе, чем вода при том же pH. Показана возможность ускорения процессов холодной обработки стекла с помощью р-ров комплексона III при pH 4. Н. Канаев

17503. **Комплексонометрическое титрование. Де Лоренци** (Titolazioni complessometriche. De Lorenzi F.), Boll. chim. farmac., 1957, 96, № 7, 291—301 (итал.)

Обзор работ Пфейффера, Шварценбаха, Пршибила, Флашки, Фабера, посвященных комплексонометрич. титрованию. Н. Туркевич

17504. **Резазурин и некоторые его производные в качестве аналитических реагентов. Ружичка** (Resazurin a jeho některé deriváty jako analytická činidla. Růžička Eduard), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 173—175 (чешск.)

Исследованы свойства резазурина (7-оксифеноксазон(-2)-10-оксид) (I), этоксирезазурина (7-этоксифеноксазон(-2)-10-оксид) (II), ацетоксирезазурина (7-ацетоксифеноксазон(-2)-10-оксид) (III) и тетрабромрезазурина (1,3,6,8-тетрабром-7-оксифеноксазон(-2)-10-оксид) (IV) в качестве реактивов, пригодных для открытия Sn^{2+}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и J^-; последние восстанавливают **I—IV** в кислой среде с изменением красного или буро-красного окрашивания в зеленое или синее, или же наблюдается обесцвечивание. Однако на воздухе после продолжительного стояния возвращается первоначальная красная окраска вследствие окисления. Для открытия Sn^{2+} наиболее пригоден III или при более высоких конц-иях Fe^{2+} **IV**, для открытия S^{2-} — **II**, $S_2O_3^{2-}$ — **III** и J^- — **II**. Открытие Sn^{2+}: к 1 *мл* исследуемого р-ра в пробирке, подкисленному 2 каплями конц. HCl, прибавляют по каплям 0,03%-ный спирт. р-р реактива; при небольших кол-вах Sn^{2+} р-ция протекает медленно. Открытие можно произвести также на фильтровальной бумаге. Чувствительность: pD = 5—6,7 (B) или 4,7—5 (C). Мешают Ti^{3+}, Cr^{2+} и более значительное кол-во Fe^{3+}, но последние можно удалить в виде гидроокисей. Однако чувствительность открытия Sn^{2+} тогда снижается в 6—8 раз. Открытие S^{2-} и $S_2O_3^{2-}$: к 1 *мл*

исследуемого р-ра прибавляют 0,2 *мл* р-ра реактива и подкисляют 1 *мл* 4 н. H_2SO_4. Можно применить также фильтровальную бумагу. Из смеси S^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ выделяют S^{2-} в виде CdS. Мешают Sn^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{2+}, Fe^{2+} и катионы, сульфиды которых в конц. к-тах нерастворимы; последние можно удалить путем кипячения с Na_2CO_3. Открытие J^-: к 1 *мл* исследуемого р-ра прибавляют 0,2 *мл* р-ра реактива и смесь осторожно подслаивают конц. H_2SO_4 (зеленое или синее кольцо). Открытие можно произвести тоже на капельной пластинке. Мешают Sn^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{2+}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, ClO^-, ClO_3^-, BrO_3^-, SO_3^{2-} и более значительное кол-во Fe^{2+} и CNS^-. Чувствительность открытия S^{2-}: pD = 3,7—4 (B) или 2,7—4,4 (C); $S_2O_3^{2-}$: 3,9—5,6 (B) или 2,7—4 (C); J^-: 4 (A) или 3,4—4,4 (C).

Karel Kámen

17505. Спектрофотометрическое изучение комплексных соединений меди с ализарином S. Мукхерджи, Дей (Spectrophotometric study of copper alizarin sulphonate complex. Mukherji Anil K., Dey Arun K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 461—466 (англ.)

В результате исследований, проведенных по методу Джоба, найдено, что состав комплексного соединения соответствует отношению реагентов 1 : 1. Рассчитано, что константа и свободная энергия комплексообразования при 28° соответственно равны $3{,}5 \pm 0{,}4 \cdot 10^5$ и —7,63 *ккал*. Указана предполагаемая структурная ф-ла образующегося соединения. Ализарин S рекомендован в качестве реактива для фотометрич. определения Cu^{2+}.

Н. Канаев

17506. Спектрофотометрическое изучение внутрикомплексных соединений железа. Часть II. Хилл-Коттингем (Spectrophotometric determination of iron chelates. Part II. Hill-Cottingham D. G.), Analyst, 1957, 82, № 976, 524—525 (англ.)

Приведены результаты спектрофотометрич. изучения трех комплексов Fe^{3+}: с N,N'-диоксиэтилэтилендиаминдиуксусной к-той (I), с циклогексан-1,2-диаминтетрауксусной к-той (II) и с этилендиамин-N,N'-*бис-о*-оксифенилуксусной к-той (III). Установлено, что комплекс с I не имеет достаточно широкого диапазона значений pH, при которых его кривые светопоглощения идентичны; при pH $2{,}8 \pm 0{,}1$ $\lambda_{(макс)} = 250$ *мμ*. Комплекс с II имеет аналогичные кривые спектров поглощения в пределах pH 2—9 и $\lambda_{(макс)}$ при 258 *мμ* с III — при pH 4—10 и $\lambda_{(макс)} = 485$ *мμ*. Р-ры подчиняются закону Ламберта — Бера при конц-ии Fe^{3+} 0—5 *γ/мл*. Метод применен для определения указанных комплексов железа в почве. Часть I см. РЖХим, 1957, 47242.

Р. Моторкина

17507. Реакции сопряженного окисления в цериметрии. Часть III. Реакции с Fe(2+) в качестве индуктора. Рао, Мохан (Induced reactions in cerimetry. Part III. With iron(II) as inductor. Rao G. Gopala, Mohan P. Jagan), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 6, 428—431 (англ.)

Миндальная (I), винная (II), малоновая (III), лимонная (IV) и молочная (V) к-ты подвергаются индуцированному окислению сульфатом Ce(4+) в присутствии ионов Fe^{2+}, в результате чего при цериметрич. титровании Fe^{2+} получаются завышенные результаты. Исследование этой р-ции показало следующее: 1) при постоянной конц-ии индуктора (Fe^{2+}) фактор индукции возрастает с увеличением конц-ии акцептора (оксикислоты), 2) увеличение конц-ии H_2SO_4 подавляет индукцию в случае II и IV и лишь уменьшает ее степень в случае I, III и V, 3) H_3PO_4 и Na_2F_2 полностью подавляют индукцию в случае всех перечисленных оксикислот, 4) Na_2F_2 также хорошо подавляет индукцию в случае $H_2C_2O_4$. Спирты и сахара не подвергаются индуцированному окислению сульфатом Ce(4+) и, следовательно, не мешают цериметрич. титрованию Fe^{2+}. Часть II см. РЖХим, 1957, 66350.

А. Горюнов

17508. Некоторые замечания об автоматической титриметрии. Хаслам, Скуиррелл (Further observations on automatic titrimetry. Haslam J., Squirrell D. C. M.), Analyst, 1957, 82, № 976, 511—517 (англ.)

Описаны методы определения N в полимерах, титрования Fe(3+) и Al комплексоном III, определения Cl в органич. полимерах, определения воды в органич. соединениях по методу К. Фишера, обнаружения терилена, определения формальдегида сульфитным методом, определения альдегидов и кетонов в метилметакрилатных мономерах, определения найлона 610 с использованием автоматич. титриметров.

Н. Канаев

17509. Применение пропионовой кислоты в качестве растворителя в безводной алкалиметрии. Эннар, Мерлен (Emploi de l'acide propionique comme solvant en anhydro-arcalimétrie. Hennart C., Merlin E.), Chim. analyt., 1957, 39, № 10, 385 (франц.)

Для алкалиметрич. титрования в неводн. среде вместо CH_3COOH (I) предлагается пропионовая к-та (II) как р-ритель, обладающий более низкой т-рой плавления (—18°), меньшей диэлектрич. постоянной и способный образовывать стойкие р-ры с $HClO_4$. Результаты титрований в I и II практически совпадают, но в II конечная точка выражена более резко. В качестве индикаторов рекомендуются метиловый фиолетовый, малахитовая зеленая и гематоксилин.

Н. Чудинова

17510. Значение измерения pH. Дхонт (De betekenis van de pH-meting. Dhont J. H.), Analyst (Nederl.), 1957, 12, № 9, 191—194 (гол.)

Научно-популярная статья об определении величины pH и ее связи с другими физ.-хим. величинами.

Н. Туркевич

17511. Способ приготовления крахмала для аналитических целей. Ван Хоу-цзи （分析化學中分離方法的進展. 汪厚基）, 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 6, 245—248 (кит.)

17512. Хроматографический анализ. Сенявин М. М., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 637—646

Обзор работ, выполненных в Советском Союзе.

А. Бусев

17513. Хроматография на алюминии, окисленном в анодном пространстве. Ипполити, Де-Анджелис, Пупелла (Cromatografia su alluminio ossidato anodicamente. Ippoliti Piero, De Angelis Giorgio, Pupella Angelo), Ricerca scient., 1957, 27, № 5, 1559—1561 (итал.)

Al_2O_3 для хроматографии приготовляют окислением Al в анодном пространстве. Катодом служат 2 Al-электрода с рабочей поверхностью по 590 *см²*, электролитом — 17 *л* 10%-ной H_2SO_4, что достаточно для окисления 70 Al-анодов (2,5 × 20 × 0,1 *см*). Аноды, состоящие из 99%-ного Al, промывают перед окислением толуолом, 5%-ным NaOH (1 мин.), смесью 10%-ной HF и 10%-ной HNO_3 (30 мин.) и водой. Электролиз проводят при $38 \pm 0{,}5°$, 19,5—22 *в*, 0,05 *а/см²*. После промывки водой и высушивании при 40° полученный Al_2O_3 может быть применен для хроматографич. разделения Ni и Cu, Cd и Cu, смеси индикаторов (метиловый красный, бромтимоловый синий, феноловый красный).

Н. Туркевич

17514. Количественные измерения интенсивности пятен на хроматограммах на бумаге. Измерения светового потока, прошедшего через негативные от-

печатки пятен. Миколаевич (Quantitative evaluation of spots on paper chromatograms. Light-flux measurement through negative printed spots. Mykolajewycz Roman), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1300—1305 (англ.)

С проявленных и окрашенных хроматограмм на бумаге снимаются негативные фотокопии на фотобумаге с помощью обычной фотокопировальной аппаратуры. Полученные на темном фоне светлые пятна фотометрируются при освещении на просвет и конц-ия в-ва в пятне определяется по калибровочному графику, который в большинстве случаев почти линеен, так как нелинейность зависимости поглощения света от конц-ии в оригинальном окрашенном пятне компенсируется обратным знаком нелинейности на кривой чувствительности фотоэмульсии. Описанный метод применим при хроматографич. определении аминокислот, в особенности для тирозина, трудно определяемого другими методами, и при анализе углеводов. Пятна флуоресцирующих в УФ-лучах в-в могут быть фотокопированы контактным способом. В. Анохин

17515. Изучение золотого, платинового и палладиевого индикаторных электродов в сильно окисляющих водных растворах. Ли, Адамс, Бриккер (Studies of gold, platinum and palladium indicating electrodes in strongly oxidizing aqueous solutions. Lee J. K., Adams R. N., Bricker C. E.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 3, 321—328 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучены потенциалы «восстановленных» индикаторных электродов (ИЭ) в р-рах, обладающих сильными окислительными свойствами. В качестве ИЭ применялись Au, Pt и Pd, окисная пленка которых предварительно восстанавливалась с помощью катодной обработки, состоящей в том, что ИЭ сначала применялись в качестве катодных электродов. Р-рами электролитов служили 1 *М* р-ры H_2SO_4 и 0,1 н. р-ры Na_2CO_3, содержащие эквимолекулярные кол-ва Ce(4+) и Ce(3+) в одном случае и MnO_4^- и Mn^{2+} — в другом. После катодной обработки ИЭ подвергались окисляющему воздействию р-ров электролитов. Кривые потенциал ИЭ — время наносились на график с помощью самозаписывающего устройства. Найдено, что потенциалы ИЭ в результате хим. окисления возрастают до определенного уровня постепенно (в течение 100—500 сек.). Скорость роста потенциалов ИЭ зависит от природы и конц-ии окислителя, скорости диффузии хим. в-в, pH р-ра электролита и от характера поверхности ИЭ. Сравнение поведения ИЭ в р-рах сильных окислителей с их поведением, когда они окисляются, будучи примененными в качестве анодов, показывает, что в обоих случаях имеют место те же самые р-ции ступенчатого образования пленок окисей. Приведены начальные значения потенциалов ИЭ для отдельных ступеней окисления. А. Немодрук

17516. Потенциал адсорбционного микроэлектрода в воздухе, содержащем газообразные окислители. Каменский, Кулявик (The potential of the adsorption microelectrode in air contaminated by oxidising gases. Kamienski B., Kulawik J.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 1, 79—82 (англ.; рез. русск.)

Изучена зависимость потенциала адсорбционного микроэлектрода (ПАМ) от состава газовой смеси (ГС), содержащей газообразные окислители. Микроэлектрод представляет собой тонкую Pt-проволоку, покрытую микропленкой силикагеля. ПАМ возрастает при увеличении содержания O_2 в N_2. Повышение ПАМ, соответствующее увеличению содержания O_2 в ГС на 1%, значительно больше при малых конц-иях O_2, чем при высоких. Для достижения равновесия микроэлектрода с окружающей ГС (для установления постоянного значения ПАМ) при небольших изменениях состава ГС требуется 10—20 мин., при больших — до 75 мин. Незначительное присутствие H_2 в ГС, состоящей из N_2 и O_2, вызывает значительное изменение ПАМ. Присутствие 0,18% H_2 в воздухе понижает ПАМ на 178 *мв*. При замене воздуха азотом в ГС, содержащей 0,18% H_2, ПАМ снижается на 620 *мв*. ПАМ в воздухе, содержащем 0,001% NO_2, возрастает на 65 *мв*, при увеличении конц-ии NO_2 до 0,01% — на 130 *мв*. При малых конц-иях NO_2 ПАМ снова возвращается к нормальному значению при внесении микроэлектрода в воздух, не содержащий NO_2. При содержании $NO_2 > 0,1\%$ ПАМ (вследствие частичного образования HNO_3) не приходит к нормальному значению даже после 14-часового пребывания микроэлектрода в чистом воздухе. Высокая чувствительность определения NO_2 описанным методом позволяет с большой точностью определять незначительные кол-ва NO_2 в воздухе производственных помещений. А. Немодрук

17517. К вопросу удаления кислорода из растворов. Мисс, Киале (Contribuţii la eliminarea oxigenului din soluţii. Miss A., Chiale Ruxandra), Rev. chim., 1957, 8, № 8, 545—546 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Для удаления O_2 из р-ров при полярографич. анализе рекомендуется применение газа, содержащего 99,4% CH_4 и 0,6% N_2. По чистоте этот газ превосходит CO_2, N_2 и H_2 из баллонов; CH_4 пригоден для удаления O_2 из щел., нейтр. и кислых р-ров, окислительных и восстановительных. Продолжительность продувания 5 *мл* р-ра — 3 мин. Удаление O_2 полное. Барботированием метана через щел. р-р пирогаллола можно удалить случайно попавшие примеси O_2, а также меркаптаны. Б. Маноле

17518. Полярографическое исследование окисления марганца на платиновом микроэлектроде. Скобец Е. М., Белинская Н. И. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1474—1480 (рез. англ.)

При окислении Mn^{2+} в кислой среде $E_{1/2}$ не зависит от $C_{Mn^{2+}}$. Анализ полярограмм показывает, что в этих условиях имеет место обратимый процесс $Mn^{2+} + 2H_2O - e = Mn(OH)_2^+ + 2H^+$. В слабокислых, нейтр. и аммиачных р-рах окисление Mn^{2+} сопровождается выпадением осадка на платиновом аноде и $E_{1/2}$ зависит от $C_{Mn^{2+}}$ и от pH р-ра. Высота волны пропорциональна $C_{Mn^{2+}}$ в широких интервалах pH. Н. Канаев

17519. Замечания по высокочастотному титрованию. Мукхерджи (A note on high frequency titrations. Mukherjee S. N.), Sci. and Culture, 1957, 23, № 1, 53—55 (англ.)

Исследовано высокочастотное титрование (ВТ) соляной (I) и щавелевой (II) к-т р-рами NaOH, а также $AgNO_3$ (III) р-рами KCl и LiCl в приборе с частотой колебательного контура 6,475 *Мгц*. Найдено, что при ВТ более конц. р-ров I и II ($> 0,02$ *M*) перегиб кривой титрования, соответствующий эквивалентной точке, менее четко выражен, чем для более разб. р-ров ($< 0,01$ *M*). ВТ I изучено в пределах конц-ий от 0,0067 до 0,000125 *M*. При ВТ 0,01—0,00067 *M* р-ров II получают два перегиба кривой титрования. В случае более разб. р-ров II второй перегиб, соответствующий полной нейтр-ции II, получают нечетким. Первый перегиб ясно выражен до конц-ии 0,0005 *M*. Ошибка определения I и II составляет 0,5—1,5%. При определении III титрованием р-рами KCl и LiCl хорошие результаты получены для конц-ий от 0,0062 до 0,001 *M* (ошибка ~ 1%). А. Немодрук

17520. **Нефелометрия.** Катоджо (Nefelometría. Catoggia José A.), An. Direcc. nac. quim., 1955, 8, № 16, 69—77 (исп.)
Обзор. Библ. 56 назв. Н. Туркевич

17521. **Некоторые опыты со спектрофлуориметром и флуориметром с фильтрами. Паркер, Барнс** (Some experiments with spectrofluorimeters and filter fluorimeters. Parker C. A., Barnes W. J.), Analyst, 1957, 82, № 978, 606—618 (англ.)
Эмиссионные спектры флуоресценции (ЭСФ) исследовались с помощью спектрофлуориметра, собранного из частей, изготовленных в лаборатории, и некоторых деталей, имеющихся в продаже. Прибор включает монохроматор, фотоумножительную трубку и усилитель. В результате замены некоторых частей прибор может быть легко превращен в простой флуориметр с фильтрами, а также применен для измерения спектров возбуждения флуоресценции. Приведены примеры использования ЭСФ для аналитич. целей. Описано дополнительное устройство для измерения спектров люминесценции и поглощения при низких т-рах. Рассмотрены факторы, имеющие существенное значение для колич. аналитич. определений: выбор длины светового потока возбуждения (СПВ) и его интенсивности, фоторазложение соединений, являющихся источником флуоресценции, эффект внутренних фильтров, обратимое тушение флуоресценции мол. кислородом, снижение интенсивности флуоресценции в результате необратимого окисления флуоресцирующих соединений и влияние т-ры. Приведены соответствующие данные, полученные при исследовании флуоресценции р-ров ряда органич. в-в (N-фенил-1-нафтиламин, дифениламин, карбазол и главным образом бензоин-боратный комплекс. Для измерения интенсивности СПВ предложен простой хим. актинометр, с помощью которого определяют относительную чувствительность прибора при различных длинах волн СПВ, а также настраивают прибор на различную чувствительность. А. Немодрук

17522. **Количественный анализ веществ в парообразном состоянии по инфракрасным спектрам поглощения. Фридел, Кейзер** (Quantitative infrared vapor spectra. Friedel R. A., Queiser J. A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1362—1366 (англ.)
Описана методика анализа паров в-в, находящихся в жидком состоянии при комнатной т-ре. В эвакуированную кювету вводят пипеткой особого устройства точно измеренные малые объемы летучих жидкостей. Измерение ИК-спектров в парообразном состоянии дает возможность производить колич. анализы многокомпонентных смесей и водн. р-ров. Тонкая структура спектров паров облегчает качеств. анализ. В спектрах паров исключаются влияние р-рителя и образование комплексов. Эта методика позволяет изучать в газообразном состоянии хим. р-ции, если фотографировать спектры при введении в-в в реагирующую смесь. Проведена проверка выполнения закона поглощения для полос паров. Отклонения от линейности, обусловленные конечной шириной щели, редки. Но в каждом отдельном случае следует проверять выполнимость закона поглощения, так как для некоторых полос наблюдаются отклонения вследствие уширения линий в зависимости от давления паров. Все измерения проводились на двулучевом спектрометре Перкина — Эльмера, модель 21, в кюветах длиной 10 *см* и 1 *м*. Достаточно интенсивный спектр метанола получен в 1-*м* кювете при испарении 0,001 *мл* в-ва. На примере образцов метанола и этанола показана воспроизводимость измерений. И. Демиденкова

17523. **Органометаллические осадки и брикетирование в технике рентгеновской спектрографии. Фейгел, Бейлис, Бронк** (Organometallic precipitates and briquetting for X-ray spectrography. Fagel John E., Jr, Balis Earl W., Bronk Lester B.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1287—1289 (англ.)
В ходе изучения коррозии нержавеющей стали определялось 0,01—0,001% Fe, Mn, Ni, Cu и Cr в карбонатах щел. металлов. Карбонаты растворялись, и ионы осаждались 8-оксихинолином. Перед осаждением в р-р добавлялась соль Al в качестве основы. Из осадка брикетированием готовились образцы. Так же изготовлялись стандарты. Брикетирование органометаллич. осадков предлагается как общий метод анализа. Л. Смирнов

17524. **Успешное применение IBM-системы регистрации к данным Американского общества испытания материалов по рентгеновским порошкограммам. Бёкелман** (Efficient use of the IBM file of ASTM powder X-ray diffraction data. Beukelman Thomas E.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1269—1272 (англ.)
Данные в картотеке рентгеновских порошкограмм предлагается регистрировать на стандартных перфорируемых IBM-карточках, что позволяет облегчить анализ многокомпонентных смесей. Карточки картотеки сравнением с карточкой исследуемого образца разбиваются на 2 группы: 0 и 1, соответственно не содержащие и содержащие наиболее интенсивную линию образца. Сравнение со следующей по интенсивности линией приводит к разбивке на 4 группы: 0, 1, 1, 2. Группы 1 и 1, имеющие по одной совпадающей линии, объединяются. Повторение этого процесса приводит к разбивке карточек на группы, содержащие по 0, 1, 2, 3 и т. д. линии, совпадающих с линиями образца. Карточки в группе с наибольшим числом совпадений позволяют обычно определить один или два компонента смеси, линии которых исключаются из рассмотрения. Процесс повторяется с начала для определения следующих компонентов. Процесс трудоемок и может применяться лишь в том случае, когда более быстрые методы не приводят к успеху, однако он может быть механизирован. Л. Смирнов

17525. **Активационный анализ. Де** (Activation analysis. De Anil K.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, 16A, № 8, 337—339 (англ.)
Обзор. Библ. 14 назв. А. Бусев

17526. **Об активационном анализе. Аоки** (放射化分析について, 青木文雄), 日化協月報, Никкакё гэппо, 1957, 10, № 6, 303—307 (японск.)

17527. **Звук может быть использован для анализа газов. Beверс** (Geluid kan dienen voor gasanalyse. Wevers T.), Bedrijf en techn., 1957, 12, № 284, Electronica, 129—130 (гол.)
Научно-популярное описание методов анализа газов, основанных на определении скорости звука и частоты резонанса. Н. Туркевич

17528. **Формамид как экстрагент в методе Карла Фишера для определения влаги в лактозе и мальтозе. Мак-Ком** (Formamide as an extraction solvent in Karl Fischer method for determining moisture in lactose and maltose. McComb Elizabeth A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1375 (англ.)
Для преодоления затруднений, возникающих при определении кристаллизационной воды в лактозе (I) и мальтозе (II) по методу К. Фишера, связанных с нерастворимостью I и II в CH_3OH и реактиве К. Фишера, предложено производить предварительную экстракцию I и II формамидом, в котором I и II хорошо растворимы. При этом не требуется длительного перемешивания образца, и он может быть тотчас же по растворении оттитрован по ранее описан-

ному методу (РЖХим, 1954, 36457). Результаты очень хорошо согласуются с данными, получаемыми методом вакуумной печи (Methods of analysis. 8th ed., Assoc. Offic. Agr. Chemists, 1955, p. 265). А. Горюнов

17529. Количественное определение следов элементов. Рамо (De kwantitatieve bepaling van sporenelementen. Rameau J.), Landbouwkund. tijdschr., 1957, 69, № 7-8, 554—563 (гол.)

Описаны общая методика колич. определения следов элементов (B, Co, Cu, Mn, Mo, Zn, Fe) в почве и растениях и основные этапы определения: выбор образцов, хранение в лаборатории, обработка образцов (сушка, размол), деструкция и экстрагирование материала, определение элементов в деструктированном и экстрагированном материале. Рассматриваются фотометрич., спектральный и микробиологич. способы определения элементов в полученных экстрактах. В. Дианов-Клоков

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

17530. Применение электромиграции на бумаге для разделения ионов. Часть VI. Мукерджи (Electro-migration on paper in the separation of ions. Part VI. Mukerjee Hari Gopal), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 4, 268—272 (англ.)

Изучена электромиграция Ru^{3+} на бумаге и возможность отделения Ru от других элементов. Установлено, что Ru^{3+} можно отделить от Pt и Pd (в 0,1 н. р-рах KCN, $NaNO_2$, KCl и HCl), Hg^{2+} (в 0,1 н. р-рах NaSCN, KCl, HCl и NH_4Cl), Ni^{2+} (в 0,1 н. р-рах винной к-ты, KCl, KSCN, HCl, KJ, NH_4Cl и H_3PO_4), Cu^{2+} (в 0,1 н. р-рах лимонной к-ты, HCl и NH_4Cl), Bi^{3+} (в 0,1 н. р-рах KCl, HCl и NH_4Cl), Cd^{2+} (в 0,1 н. р-рах KJ и H_3PO_4), Fe^{3+} (в 0,1 н. р-рах щавелевой к-ты, KCl, KJ, HCl, KNO_3 и NH_4Cl), Zn^{2+} (в 0,1 н. р-рах HCl, KNO_3 и NH_4Cl) и Co^{2+} (в 0,1 н. р-рах лимонной к-ты, KCl, KSCN, HCl, KJ, KNO_3, H_3PO_4 и NH_4Cl). Ru^{3+} в р-рах KCN, винной и лимонной к-т мигрирует к катоду; в р-рах $NaNO_2$ и $Na_2S_2O_3$ — к аноду; в р-рах KNO_3 и щавелевой к-ты обнаружены два хорошо выраженные пятна, указывающие на образование двух различных соединений Ru^{3+}. В р-рах HCl, H_3PO_4 и KJ Ru^{3+} частично движется к катоду, частично к аноду, что указывает на образование двух различных в-в, в одном из которых Ru^{3+} находится в составе катиона, а в другом — в составе аниона. Часть V см. РЖХим, 1958, 10969. А. Немодрук

17531. Седиментометрическое определение железа, цинка и алюминия. Островский (O sedymetrycznym oznaczaniu ilościowym żelaza, cynku i glinu. Ostrowski Stanisław), Zesz. nauk. Politechn. gdańsk., 1957, № 7, 59—69 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучены условия седиментометрич. определения Fe^{3+}, Zn^{2+} и Al^{3+}. Определение производят в спец. трубке емк. 2 *мл*, нижняя часть которой переходит в капилляр диам. 0,9—1,5 *мм*. В трубку вводят 1 *мл* исследуемого р-ра, 1—2%-ный спирт. р-р 8-оксихинолина (I) и центрифугируют до получения постоянного объема осадка. При определении Fe^{3+} центрифугируют в течение 10 мин. при 4800 об/мин; максим. отклонение результатов 4,8%. Калибровочный график строят по р-рам, содержащим 0,2122—1,061 *мг/мл* Fe^{3+}. Определение Zn^{2+} производят в р-ре, 1%-ном по CH_3COOH, содержащем 4 *г* CH_3COONa на 100 *мл*; в течение первых 3,5 мин. медленно прибавляют 1—2%-ный спирт. р-р I. Центрифугируют при 300 об/мин; максим. отклонение результатов 9%. Калибровочный график строят по р-рам, содержащим 0,264—0,924 *мг/мл* Zn^{2+}. Определение Al^{3+} производят в среде 2 н. CH_3COOH с прибавлением 0,6 мл 2%-ного спирт. р-ра I. Центрифугируют в течение 10 мин. при 3000 об/мин через 50 мин. после выделения осадка: максим. отклонение результатов 3,2%. Калибровочный график строят по р-рам, содержащим 0,25—0,783 *мг/мл* Al^{3+}. При попытке определить указанным методом Mg^{2+} и Cd^{2+} воспроизводимые результаты не получены. Н. Туркевич

17532. К определению металлов, образующих цианидные комплексы, с использованием бромистого циана. Шулек, Кёрёш, Кетейи (Adatok a cianokomplexképző fémek brómciánon át történő meghatározásához. Schulek Elemér, Kőrös Endre, Kéthelyi József), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 8, 229—232 (венг.; рез. англ.)

Сделана попытка распространить известный метод микроопределения Ag и Hg, заключающийся в переводе Ag и Hg в цианидные комплексы, разрушении этих комплексов бромированием и йодометрич. определении образующегося BrCN (Schulek E. Mikrochem. Sonderband Emich-Festschrift. 1930, 260), на Zn, Cd, Cu и Ni. При этом методе необходимо, чтобы цианидный комплекс определяемого металла был устойчив по отношению к реактиву, с помощью которого удаляется избыток цианида (формальдегид или борная к-та). Установлено, что Cd и Zn этому условию не соответствуют. Ni образует весьма устойчивый комплексный ион $[Ni(CN)_4]^{2-}$, который не разрушается формальдегидом и может быть использован для определения Ni. Борная к-та разрушает указанный комплексный ион Ni. В случае Cu при применении борной к-ты получаются невоспроизводимые результаты; формальдегид не разрушает иона $[Cu(CN)_3]^{2-}$ (Cu^{2+} переходит в Cu^{+}), который может быть использован для определения Cu (ошибка до 4%). И. Криштофорн

17533. Окисление селенитов феррицианидом в щелочной среде при использовании четырехокиси осмия в качестве катализатора. Дешмукх, Бапат (Oxidation of selenite by alkaline ferricyanide using osmium tetroxide as a catalyst. Deshmukh G. S., Bapat M. G.), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 4, 273—276 (англ.)

Изучена р-ция окисления SeO_3^{2-} феррицианидом в щел. среде с целью разработки нового метода определения SeO_3^{2-}. Кол-во прореагировавшего SeO_3^{2-} определяли прямым титрованием р-ром $K_3Fe(CN)_6$ при щелочности р-ра 8—10% и обратным титрованием избытка $Fe(CN)_6^{3-}$ р-ром As_2O_3 при щелочности р-ра 10—15% (образующийся $Fe(CN)_6^{4-}$ титровали р-ром $Ce(SO_4)_2$ в присутствии *о*-фенантролина в качестве индикатора). Максим. ошибка при всех титрованиях 3%. Для установления конечной точки титрования применяли потенциометрич., амперометрич. и фотометрич. методы. Описано также цериметрич. определение $Fe(CN)_6^{3-}$. Л. Вартанян

17534. Спектрохимическое определение лития в меди. Филимонов Л. Н., Эссен А. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та по обработке цветн. мет., 1957, вып. 16, 149—156

Описана методика, сходная в общих чертах с описанной ранее (РЖХим, 1958, 17615). Особенности заключаются в применении спектрографа с дифракционной решеткой при дисперсии 7 А/*мм*. Анализ производят по линии Li 6103,6 А при включении пробы анодом; линия сравнения Cu 6268,3 А. Ошибка определения 0,0005—0,008% Li составляет ±12%. Исследованы чувствительность определения Li по различным линиям и кривые обжига. Г. Кибисов

17535. Пламенноспектрофотометрическое определение натрия в окиси алюминия. Брайкович, Ланди (Determinazione del sodio per spettrofotometria alla fiamma nell'ossido e idrato di alluminio e nel fango rosso (Ciclo Bayer). (Spettrofotometro Beckman Du). Braicovich Lucia, Landi Maria Fabrizia), Metallurgia ital., 1957, 49, 465—474 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Анализ производят на спектрофотометре Бекмана (модель DU) по линии Na 589 *мμ*. При подготовке р-ров для анализа 1,25 *г* Al_2O_3 смешивают с 21,4 *г* Li_2CO_3 и 1,75 *г* B_2O_3, сплавляют при 1150° и плав растворяют в HCl. Эталонные р-ры содержат 10—50 *мг/л* Na. Li добавляют в качестве буфера. Изучено влияние Al, Li, Ca, B, Fe, и Cl^- на определение Na и указаны методы устранения этого влияния. Продолжительность анализа 3,5 часа. Результаты хорошо воспроизводятся и сходны с данными весового метода.

Г. Кибисов

17536. Косвенное комплексометрическое титрование натрия и калия. Сен (Indirect complexometric titration of sodium and potassium with EDTA. Sen Buddhadev), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 1, 2—6 (англ.)

Na осаждают в форме $(UO_2)_3ZnNa(CH_3CO_2)_9 \cdot 6H_2O$, осадок отфильтровывают, растворяют в горячей воде и титруют в среде аммиачного буферного р-ра комплексоном III в присутствии эриохрома черного T в качестве индикатора. K осаждают в форме $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$, осадок растворяют в горячей воде, содержащей немного HCl, добавляют 1 *г* NH_4SCN и равный объем ацетона и титруют комплексоном III до обесцвечивания р-ра.

Т. Матюшкова

17537. Аналитическое определение радиоцезия в виде фосфоровольфрамата. Спицын В. И., Михеева Н. Б., Атомн. энергия, 1957, 3, № 9, 255—256

Описан новый метод радиометрич. определения Cs, заключающийся в осаждении Cs в форме фосфоровольфрама Cs (I), растворении осадка в определенном объеме щелочи и измерении активности полученного р-ра. Определена растворимость I (0,0034 *ммоль/л*). К 1 *мл* анализируемого р-ра, содержащего продукты деления U (содержание U должно быть $\leqslant$ 0,1 *г/л*), в центрифужной пробирке емк. 10 *мл* прибавляют 0,5—1 *мл* конц. HNO_3 и 1 *мл* CsCl (7 *г/л*) или $CsNO_3$, перемешивают, нагревают на водяной бане, прибавляют 1 *мл* р-ра фосфоровольфрамата Na (5,5 *г* $Na_3H_4[P(W_2O_7)_6] \cdot 19H_2O$ в 100 *мл* 5%-ной HNO_3), нагревают 10 мин. на водяной бане, охлаждают, центрифугируют и промывают 3 раза 10%-ной HNO_3 (5—10 *мл*). Промытый осадок затем дважды переосаждают. Для этого осадок растворяют в 1 *мл* 15%-ного р-ра NaOH, прибавляют 2—5 *мг* $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ конц. HNO_3 по каплям и 0,5 *мл* фосфоровольфрамата Na, нагревают 10 мин. на водяной бане, охлаждают и центрифугируют. Осадок растворяют в 1 *мл* 15%-ного р-ра KOH, к р-ру добавляют 5—10 *мл* воды и 1 *мл* 0,1%-ного р-ра $Fe(NO_3)_3$ (образующаяся при этом $Fe(OH)_3$ увлекает в осадок следы посторонних радиоизотопов), взбалтывают и разбавляют до определенного объема. Перед измерением активности р-ра осадок $Fe(OH)_3$ отделяют. Rb определяется совместно с Cs. Присутствие Na, Mg, щел.-зем. элементов, Al, K (< 10 *г/л*), Cl^-, CH_3COO^-, NO_3^- и SO_4^{2-} не мешает определению.

Р. Моторкина

17538. Рентгеноспектрографическое определение цезия и рубидия. Акселрод, Адлер (X-ray spectrographic determination of cesium and rubidium. Axelrod J. M., Adler Isidore), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1280—1281 (англ.)

Для определения Rb и Cs в горных породах разработан рентгеноспектрографич. метод с использованием Sr и J в качестве внутренних стандартов соответственно для Rb и Cs. Применен 4-канальный спектрограф с плоским кристаллом LiF и счетчиком Гейгера с криптоно-галогеновым наполнением. Чувствительность метода до 0,1% для Cs и 0,02% для Rb. Ошибка ~ 10% от определяемого кол-ва.

Л. Смирнов

17539. Определение рубидия и цезия в рудах, минералах и метеоритах методом нейтронного активационного анализа. Кабелл, Смейлс (The determination of rubidium and caesium in rocks, minerals and meteorites by neutron-activation analysis. Cabell M. J., Smales A. A.), Analyst, 1957, 82, № 975, 390—406 (англ.)

Тонкоизмельченные (< 200 меш) анализируемые образцы (АО) (10—250 *мг*) и стандартные р-ры (СР), содержащие 100—200 *мг* чистых солей RbCl и CsCl, помещают в запаянные кварцевые ампулы и подвергают в течение 4 недель облучению потоком тепловых нейтронов мощностью в 10^{12} *нейтрон/см²/сек.* «Охлажденные» до полного распадения короткоживущих радиоизотопов АО, содержащие радиоизотопы Rb^{86} и Cs^{134}, сплавляют в Pt-тиглях с Na_2O_2, предварительно добавив к ним (по 40 *мг*) RbCl и CsCl в качестве носителей. Облученные СР после вскрытия ампул разбавляют до 100 *мл* и используют для дальнейших измерений. В сплавленных АО производят разделение Rb и Cs и отделение их от других металлов в 2 стадии. В 1-й стадии после растворения плавов в воде и добавления подкисленного соляной к-той р-ра $FeCl_3$ (10 *мг/мл* Fe) производят 2-кратное осаждение $Fe(OH)_3$ 6 *M* р-ром NaOH, в результате чего удаляются все радиоактивные загрязнения и бо́льшая часть Na; Rb и Cs затем выделяют совместно в форме кобальтинитритов (КН). Во 2-й стадии производят разделение Rb и Cs и отделение их от K методом ионного обмена; применяют катионит цеокарб 315 (диаметр колонки 1 *см*, загрузка катионита 25 *г*, размер зерен 0,125—0,179 *мм*). Осадок КН Rb, Cs и K растворяют в HNO_3 (1 : 1), выпаривают до образования смолоподобного голубого остатка (Со), который растворяют в 5 *мл* воды, и полученный р-р пропускают через колонку со скоростью $\leqslant$0,5 *мл/мин*. Сначала элюируют K 0,1 *M* р-ром HCl, затем Rb 0,5 *M* р-ром HCl и, наконец, Cs 1,0 *M* р-ром HCl (скорость элюирования во всех случаях $\leqslant$ 2,5 *мл/мин*). По окончании элюирования Cs катионит регенерируют пропусканием через колонку 1500 *мл* 3 *M* HCl в течение 8 час. и промыванием водой до pH элюата $\geqslant$ 4,0. Фракции Rb и Cs очищают от Co обработкой 6 *M* р-ром NaOH с последующим центрифугированием и выделяют Rb и Cs в форме КН, которые затем переводят в хлороплатинаты. К аликвотным порциям СР также добавляют носитель и проводят их через все стадии анализа, как и АО. Делают не менее 10^4 отсчетов при скорости счета $\leqslant$ 500 имп/мин и вносят в измерения поправки на фон и мертвое время счетного устройства, а для Rb — также на естественную радиоактивность носителя. Метод проверен при анализе различных природных объектов, содержащих $3{,}4—4 \cdot 10^{-6}$ % Rb и $7{,}5—1 \cdot 10^{-6}$ % Cs. Результаты параллельных определений для Rb согласуются в пределах 2—5%, для Cs — несколько хуже. Согласие с результатами других методов хорошее.

А. Горюнов

17540. Новый метод весового определения меди. Сообщение II. Пиртя, Баюлеску (Metodă nouă pentru dozarea gravimetrică a cuprului. Nota II. Pirtea Despina, Baiulescu Gh.), Comun. Acad. RPR, 1957, 7, № 4, 427—429 (рум.; рез. русск., франц.)

Cu^{2+}, как и Pb^{2+} (сообщение I, РЖХим, 1958,

17554), в нейтр. среде количественно осаждается *n*-аминосалицилатом Na (I) с образованием зеленого осадка, состав которого после удаления кристаллизационной воды выражается ф-лой $Cu(C_7H_6O_3N)_2$. В анализируемом р-ре Cu^{2+} осаждают с помощью 20%-ного р-ра I, осадок переносят в фильтрующий тигель № 2 при помощи 1%-ного р-ра I, промывают спиртом и высушивают 20 мин. при 110°. Ошибка определения ±0,2%. Б. Маноле

17541. Фотометрическое определение меди в легких сплавах на основе алюминия при помощи 2,2′-дихинолила. **Одуэн** (Dosage colorimétrique du cuivre dans les alliages légers à base d'aluminium à l'aide du 2—2′ diquinolyle. Audouin A.), Rev. méd. navale, 1957, **12**, № 2, 145—148 (франц.)

Описан новый фотометрич. метод определения Cu по возникновению красной окраски при взаимодействии Cu^{2+} с 2,2′-дихинолилом (I). Навеску сплава (1 ± 0,001 *г*) обрабатывают с помощью 50 *мл* смеси к-т (4,5 объема HCl, уд. в. 1,19, +0,5 объема HNO_3, уд. в. 1,33, +5 объемов воды), нагревают в закрытом стакане до растворения и разбавляют до 100 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра добавляют 5 *мл* ацетатного буферного р-ра (28 *г* CH_3COONH_4 + 12 *мл* лед. CH_3COOH в 100 *мл* воды), 2 *мл* 25%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 20 *мл* 95%-ного C_2H_5OH, 5 *мл* 0,1%-ного р-ра I в 95%-ном C_2H_5OH, разбавляют до 50 *мл* 95%-ным C_2H_5OH, перемешивают и фотометрируют при 540 *мμ*. используя в качестве р-ра сравнения C_2H_5OH. Присутствие Ti определению Cu не мешает; влияние Fe^{3+} устраняется введением $NH_2OH \cdot HCl$. Ошибка определения Cu ⩽0,2%. Р. Моторкина

17542. Новая цветная реакция для открытия серебра. **Чуханду, Чаушеску, Фачко** (O nouă reacţie de culoare pentru decelarea argintului. Ciuhandu Gh., Ceauşescu D., Facsko Gh), Studii şi cercetări chim., 1957, **5**, № 1, 79—82 (рум.; рез. русск., франц.)

Соединения Ag с Na-солью *n*-сульфонамидбензойной к-ты (I) ($AgHN \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COONa$) в щел. среде восстанавливаются окисью углерода с образованием устойчивого золя Ag, имеющего окраску от желтой до черно-коричневой в зависимости от кол-ва Ag (РЖХим, 1957, 19606; 1958, 916). По этой р-ции можно открыть 0,5 γ/*мл* Ag. В присутствии NH_4^+ чувствительность р-ции значительно уменьшается. Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, UO^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} образуют с I в щел. среде осадки, которые легко отделяются фильтрованием. Анионы Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, SCN^-, AsO_3^{3-} и частично PO_4^{3+}, образующие с Ag труднорастворимые осадки, необходимо предварительно удалить. Щел. металлы и AsO_4^{3-} не влияют на р-цию; Hg^{2+} и Pd^{2+} мешают образованию золя Ag. При открытии Ag^+ к 50 *мл* нейтр. анализируемого р-ра прибавляют 2 *мл* 0,1 *M* р-ра I и 2 *мл* 1 *M* NaOH, перемешивают (в случае образования осадка его отфильтровывают) и пропускают CO в течение 1—2 мин.; появление желтой или черно-коричневой окраски указывает на присутствие Ag. Б. Маноле

17543. Осаждение магния комплексоном. III. **Бриккер, Паркер** (Precipitation of magnesium with (ethylenedinitrilo)-tetraacetic acid. Bricker Clark E., Parker Gregory H.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1470—1474 (англ.)

Описан метод весового определения Mg осаждением в форме $MgC_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 6H_2O$ комплексоном III (I) в слабокислой среде (pH 3,5—4). К анализируемому р-ру, содержащему 0,2—1 ммоль Mg в объеме 10—15 *мл*, прибавляют 25 *мл* 0,1 *M* р-ра I и добавлением NaOH или HCl устанавливают pH на уровне 3,6—3,8. Через 48 час. осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель, промывают водой (10 *мл*) и ацетоном (10 *мл*) и высушивают в вакуум-эксикаторе над $Mg(ClO_4)_2$ до постоянного веса. Эмпирич. фактор пересчета на Mg 0,05832 (теоретический 0,05754). Осадок можно также высушивать в течение 24 час. при 98—100° и взвешивать в форме безводной соли (фактор пересчета 0,0772). В присутствии катионов, образующих при pH 3,5—4 растворимые комплексы с I, добавляют бóльший избыток I. Присутствие Ba и Li, а также 2,5 ммоля Cu^{2+}, Co, Ni, Zn, Cd, Th и 1,25 *ммоля* Bi не влияет на результаты определения Mg; кол-во присутствующего Ca не должно превышать кол-во Mg. Присутствие Al, BO_3^-, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, тартрата и цитрата мешает определению. Изучены состав, растворимость и давление паров полученного кристаллогидрата. Р. Моторкина

17544. Определение малых концентраций ионов бария. **Котелков Н. З., Вощинская М. С.**, Тр. Саратовск. с.-х. ин-та, 1957, **10**, 394—398

Описан нефелометрич. метод определения Ba в форме $BaSO_4$ или $BaSO_3$ с применением пробирочного фотоэлектрич. нефелометра, сконструированного Н. З. Котелковым (Тр. Саратовск. т.-х. ин-та, 1930, **1**(6), 240). В каждый из 5 стаканов емк. 100 *мл* наливают по 5 *мл* HCl (1 : 10), 2 *мл* 0,01 н. Na_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$, воду (8, 6, 4, 2 и 0 *мл* в 1-й, 2-й, 3-й, 4-й и 5-й стаканы соответственно), медленно при постоянном помешивании приливают 0,001 н. $BaCl_2$ (2, 4, 6, 8 и 10 *мл* в 1-й, 2-й, 3-й, 4-й и 5-й стаканы соответственно) и через 12—15 мин. измеряют величину опалесценции на нефелометре. Взвесь устойчива в течение 30 мин. Установлено, что более устойчивые (до 5 час.) взвеси получаются из $BaSO_3$ по следующей методике: в 10 стаканов емк. 100 *мл* наливают по 10 *мл* 0,01 н. Na_2SO_3, воду (18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, 2, 0 *мл* соответственно), 0,001 н. $BaCl_2$ (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 *мл* соответственно) и измеряют опалесценции через 10—15 мин. Р. Моторкина

17545. Новый вариант метода внутреннего электролиза. II. Определение цинка. **Загорчев, Липчинский, Шейтанов, Йорданов** (Eine neue Variante der Methode der inneren Elektrolyse. II. Bestimmung des Zinks. Sagortschew B., Lipschinsky Al., Schejtanow Chr., Jordanow B.), J. prakt. Chem., 1957, **4**, № 5-6, 241—243 (нем.)

При определении Zn методом внутреннего электролиза в качестве анода используют амальгаму Na, в качестве катода — сетчатый электрод Винклера, покрытый Cu. Анод и катод соединяют Pt- или Cu-проволокой; между ними в анализируемом р-ре помещают диафрагму из коллодия, которую предварительно пропитывают р-ром Na_2SO_4 с добавкой нескольких капель р-ра NaOH. К анализируемому р-ру прибавляют по каплям конц. р-р NaOH до растворения $Zn(OH)_2$, разбавляют до 70—80 *мл* и опускают короткозамкнутые электроды. Выделение Zn начинается немедленно и за 45 мин. выделяется 100 *мг* Zn при 50° и 50 *мг* при 20°. При 20° диафрагма обладает большей прочностью. Катод с осаждением Zn промывают (не размыкая тока) водой до нейтр. р-ции, вынимают из электролита, промывают спиртом, сушат и взвешивают. Относительная ошибка определения 0,3%. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 4678. Р. Ларина

17546. Выделение и определение следовых количеств бора в кремнии. I. Применение метода экстрагирования бора хлороформом в форме фторбората тетрафениларсония. **Дюкре, Сеген. II. Новый метод выделения и определения следовых количеств бора. Применение этого метода для определения бора в кремнии.** **Дюкре** (Séparation et do-

sage de traces de bore dans le silicium. I. Application de la méthode d'extraction chloroformique soue forme de fluoborate de tétraphénylarsonium. Ducret L., Seguin P. II. Nouvelle méthode de séparation et de dosage de traces de bore. Application au dosage du bore dans le silicium. Ducret Lucien), Analyt. chem. acta, 1957, 17, № 2, 207—212; 213—219 (франц.; рез. нем., англ.)

I. Модифицирован ранее описанный метод (РЖХим, 1956, 22737). К 50 *мг* тонкоизмельченного кремния добавляют 5 капель 0,2%-ного р-ра $CuCl_2$, 1 *мл* 20 *M* HF, 2 *мл* 7,5 *M* $NH_4F \cdot HF$ и 1 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают до 40—50°, добавляют 12 *мл* воды, через 18 час. экстрагируют с помощью 15 *мл* р-ра хлоргидрата тетрафениларсония в $CHCl_3$ (4 *г/л*) путем механич. встряхивания в течение 0,5 часа, центрифугируют, сливают водн. слой, добавляют 10 *мл* воды, декантируют, добавляют 15 *мл* воды, энергично встряхивают 30 сек., центрифугируют и декантируют. Органич. слой сливают в Pt-чашку, прибавляют 0,75 *мл* 0,1 н. NaOH, высушивают под ИК-лампой и прибавляют 1 *мл* р-ра куркумина (315 *мг* куркумина растворяют в 30 *мл* C_2H_5OH при 0°, быстро фильтруют и разбавляют спиртом до 250 *мл*), 1 *мл* C_2H_5OH и такое кол-во 1 *M* р-ра CCl_3COOH, чтобы при последующем высушивании (105—106°) масса через 55 мин. была еще жидкой, через 60 мин.— сухой (в форме игольчатых кристаллов). Затем р-р разбавляют спиртом до 20 *мл* и фотометрируют при 540 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта.

II. В 6 полиэтиленовых склянок помещают по 100 *г* тонкоизмельченного кремния, по 2 *мл* р-ра, 10 н. по HF и 7,5 н. по NH_4F, по 1 *мл* 30%-ной H_2O_2, по 5 *мл* бидистил. воды (в 3-ю и 4-ю колбы, кроме того, добавляют по 0,5 *мл*, а в 5-ю и 6-ю колбы — по 1 *мл* р-ра борной к-ты, содержащей 0,5 *г/мл* B; в эти колбы вводят соответственно меньшие кол-ва воды) и по 1 капле р-ра $CuCl_2$. Через 18 час. добавляют по 3 *мл* бидистил. воды, по 5 *мл* 0,01 *M* р-ра метиленового синего и по 15 *мл* дихлорэтана, встряхивают 5 мин., центрифугируют, сливают водн. слой, добавляют по 10 *мл* бидистил. воды, встряхивают 1 мин., центрифугируют, сливают водн. слой и фотометрируют при 645 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. Метод применим для определения следовых кол-в B в воде и двуокиси Si. М. Пасманик

17547. Фотометрическое определение бора в стали. Мартынченко И. У., Бондаренко А. М., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 495—498 (рез. англ.)

Описан метод определения микрограммовых кол-в B в сталях при помощи кармина (I). 1 *г* стали растворяют в колбе емк. 150 *мл* с обратным холодильником в 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 4), через капельную воронку прибавляют 4 *мл* 30%-ной H_2O_2, кипятят до разрушения карбидов, прибавляют 2,5 *мл* конц. H_3PO_4, нагревают 20—30 мин., промывают холодильник водой (5 *мл*), прибавляют 2—3 капли 0,1 н. $KMnO_4$ и избыток $KMnO_4$ восстанавливают добавлением нескольких капель 0,1 н. $FeSO_4$. Р-р разбавляют водой до 25 *мл* и фильтруют в сухую колбу. К 2,5 *мл* полученного фильтрата прибавляют 10 *мл* конц. H_2SO_4, быстро охлаждают, прибавляют 10 *мл* 0,05%-ного р-ра I в конц. H_2SO_4, разбавляют конц. серной к-той до 25 *мл*, перемешивают и через 1 час фотометрируют с зеленым светофильтром, используя в качестве р-ра сравнения р-р стали аналогичного состава, но не содержащей B (или р-р анализируемой стали после удаления из нее B в форме борнометилового эфира). Относительная ошибка определения $\leqslant$ 11% при 10—60 γ B. Р. Моторкина

17548. Хромоксан чисто синий «В» как реактив на алюминий. Шеянова Ф. Р., Маленская В. П., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 907—909

Описан фотометрич. метод определения Al по интенсивности фиолетовой окраски, возникающей при взаимодействии Al^{3+} с красителем хромоксаном чисто синим B (I). К анализируемому р-ру (1—14 γ Al) в присутствии различных кол-в солей Zn, Mg, Mn или Cu добавляют 3 *мл* ацетатного или бифталатного буферного р-ра (pH 6), 5 *мл* 0,05%-ного водн. р-ра I, разбавляют до 10 *мл* и фотометрируют при 540—550 *мμ*. Определение Al в присутствии Cu и Fe возможно при соотношениях $Al^{3+} : Cu^{2+} \geqslant 1 : 0,7$ и $Al^{3+} : Fe^{3+} \geqslant 50 : I$; присутствие Mg, Zn, Mn не влияет на результаты определения. Закон Бера соблюдается при 1—12 γ Al. Методом изомолярных серий установлено, что состав окрашенного соединения Al^{3+} с I выражается ф-лой AlR_3 (R — остаток I). При применении описанного метода для определения Al в Mg- и Zn-сплавах получены удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

17549. Вариант ускоренного определения алюминия в высоколегированных сталях. Мальцев В. Ф., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. трубный ин-т, 1957, № 3, 108—110

Описан ускоренный вариант описанного ранее (Темиренко Т. П., Заводск. лаборатория, 1947, № 5, 621) фотометрич. метода определения Al после отделения его на Hg-катоде. 0,1 *г* стали растворяют в 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 6), р-р разбавляют до 100 *мл*, фильтруют в сухую конич. колбу, отбрасывая первые порции фильтрата, отбирают аликвотную порцию 25 *мл*, нейтрализуют 15%-ным NH_4OH, добавляют 0,5 *мл* H_2SO_4 (1 : 6) и подвергают электролизу с Hg-катодом в течение 30 мин. при плотности тока 0,08 *а/см²*. По окончании электролиза, не размыкая тока, р-р переносят пипеткой в конич. колбу емк. 250 *мл* и промывают катод 3 раза водой (20—25 *мл*). Р-р фильтруют, добавляют 2 капли 0,1%-ного водн. р-ра тропеолина 00, нейтрализуют 15%-ным NH_4OH и разбавляют до 200 *мл*. К 20 *мл* полученного р-ра добавляют 12,5 *мл* ацетатного буферного р-ра (0,2 *M* CH_3COONa и 0,2 *M* CH_3COOH в объемном соотношении 1 : 1), 1 *мг* 0,1%-ного водн. р-ра алюминона, перемешивают, нагревают 5 мин. при 90°, быстро охлаждают, разбавляют до 50 *мл* указанной буферной смесью, перемешивают и фотометрируют с зеленым светофильтром. Описан способ очистки ртути. Р. Моторкина

17550. Определение иттрия, лантана, церия, неодима и иттербия в пробах гранита G-1 и диабаза W-1 комбинированием химического и спектрального методов. Берман (Determination of yttrium, lanthanum, cerium, neodymium, and ytterbium in test samples granite G-1 and diabase W-1 by a combined chemical-spectrochemical technique. Berman Sol), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 3, 271—272 (англ.)

Предварительное хим. концентрирование дает возможность определить в пробах G-1 и W-1 наряду с Y также La, Ce, Nd и Yb. Анализируемую пробу обрабатывают смесью $HF + H_2SO_4$, осаждают аммиаком, экстрагируют эфиром (для удаления Fe), снова осаждают аммиаком, прокаливают и анализируют спектрохимически; аналитич. линии (в A) и чувствительность определения (в скобках, γ): Y 3327,875 (50), La 4333,734 (50), Ce 4222,599 (200), Nd 4303,573 (100), Yb 3289,37 (1). А. Розбианская

17551. Кулонометрическое определение плутония. Карсон, Вандеруотер, Джайл (Coulometric determination of plutonium. Carson William N., Jr, Vanderwater Jeanette W., Gile Herman S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1417—1422 (англ.)

Разработан метод, основанный на предварительном окислении Pu(3+) и Pu(4+) до Pu(6+) и на последующем титровании Pu(6+) электролитически генериру-

мыми ионами Fe^{2+}. Описана спец. аппаратура, обеспечивающая безопасное выполнение всех стадий анализа обычным и автоматич. методами. Оба метода представлены в двух вариантах: для определения малых (3—50 γ) и больших (50 γ — 10 *мг*) кол-в Pu. Общий объем анализируемого р-ра должен быть $\leqslant$ 0,5 *мл*. Pu(3+) и Pu(4+) окисляют до Pu(6+) с помощью 0,1 *M* $KMnO_4$. Избыток $KMnO_4$ и образующуюся MnO_2 устраняют при помощи формальдегида, который затем разрушают азотной к-той. Затем к анализируемому р-ру прибавляют 0,6 *M* $Fe(NH_4)SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, пропускают инертный газ (N_2 или He) для удаления O_2 и титруют кулонометрически. Содержание Pu (в *мг/мл*) рассчитывают по ф-ле $75{,}046 \cdot i \cdot t/S$, где i — сила тока в *μа*, t — продолжительность титрования в мин. и S — объем анализируемого р-ра в *мл*. При определении 3 γ и 1 *мг* Pu ошибка составляет ~5% и ~1% соответственно. Определению мешают Hg, Br, J, Ce, Au, Sn, V, Se, Te, Rh, Ir, Pt и Pa; Ag, Ru, Pd, Os, U и Cl в кол-ве до 10% (по отношению к кол-ву Pu) не мешают. Описаны методы устранения мешающего влияния различных элементов. А. Немодрук

17552. Количественное определение малых количеств таллия в виде рейнеката таллия объемным методом. Багбанлы И. Л., Мирзоева Т. Р. (Таллиумун рейнекеат шәклиндә ени, сүр'әтли һәчми методла мигдары тә'йини. Бағбанлы И. Л., Мирзәева Т. Р.), Элми әсәрләр. Азәрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 4, 35—45 (азерб.; рез. русск.)

Описан метод определения Tl, основанный на оксидиметрич. титровании тетрароданодиаминхромиата (рейнеката) Tl р-ром KJO_3. 5—10 *мл* анализируемого р-ра подкисляют серной к-той (1 : 4) до получения (после добавления реактива) кислотности р-ра 2 н., добавляют 1—1,5 *мл* свежеприготовленного 2,5%-ного р-ра соли Рейнеке на каждый предполагаемый *мг* Tl и нагревают 20 мин. на водяной бане при 50—60°. Осадок отфильтровывают, промывают 3—4 раза водой, переносят в стакан, в котором производилось осаждение, и разлагают при нагревании с 5%-ным р-ром NaOH на водяной бане. К полученному р-ру добавляют 10 *мл* воды, 10 *мл* HCl (уд. в. 1,19), 10 *мл* бензола и титруют р-ром KJO_3 до исчезновения розовой окраски бензольного слоя. Описанным методом, который по быстроте и точности превосходит другие титриметрич. методы, определяют 0,2 *мг* Tl в 25 *мл* р-ра. Присутствие катионов I, II и III аналитич. групп не мешает определению Tl. Р. Моторкина

17553. Флуорометрическое определение олова с помощью флавонола. Койл, Уайт (Fluorometric determination of tin with flavonol. Coyle Charles F., White Charles E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1486—1488 (англ.)

В среде 0,1—0,5 н. H_2SO_4 Sn^{4+} с флавонолом (I) образует комплексное соединение (КС), которое в УФ-свете (405 *мμ*) обнаруживает голубую флуоресценцию (Ф) с максимумом интенсивности при 470 *мμ*. Проведение указанной р-ции в 33%-ном р-ре N,N′-диметилформамида (II) обеспечивает лучшую растворимость КС и бо́льшую стабильность Ф. 0,12 н. кислотность по H_2SO_4 является оптимальной. Состав КС характеризуется соотношением Sn(4+): **I**, равным 1 : 1. При определении Sn 0,1—5 *мл* анализируемого р-ра (0,01—0,06 *мг* Sn) прибавляют 7,5 *мл* **II**, 1 *мл* 3 н. H_2SO_4, 2 *мл* 0,05%-ного р-ра **I** и разбавляют водой до 25 *мл*. Через 15 мин. с помощью флуорометра измеряют интенсивность Ф полученного р-ра при 470 *мμ* и по калибровочному графику находят кол-во Sn. Описанным методом определяют > 0,02 *γ/мл* Sn. Присутствие 20 *μмолей* фторидов или фосфатов подавляет Ф 0,1 μмоля Sn. Zr образует с **I** КС, обладающее такой же Ф. Mo (6+) снижает интенсивность Ф. Присутствие Sn(2+) не мешает. Описана также методика качеств. открытия Sn^{4+} капельным способом (на бумаге и в р-ре). А. Немодрук

17554. Новый метод весового определения свинца. Сообщение I. Пиртя, Баюлеску (Metodă nouă nentru dozarea gravimetrică o prumbului. Nota I. Pirtea Despina, Baiulescu Gh.), Comun. Acad. RPR, 1957, 7, № 3, 329—333 (рум.; рез. русск., франц.)

Pb^{2+} в нейтр. или слабокислой среде количественно осаждается *n*-аминосалицилатом Na (I) с образованием белых кристаллов $Pb(C_7H_6O_3N)_2$. К анализируемому р-ру, предварительно нейтрализованному р-ром NaOH, прибавляют по каплям 20%-ный р-р **I**. Образующийся осадок переносят на фильтрующий тигель при помощи 4%-ного р-ра **I**, промывают сначала 96%-ным этиловым спиртом, а затем абс. эфиром, сушат 15 мин. в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Соли аммония способствуют растворению осадка и поэтому их предварительно удаляют. Ошибка определения ±0,2%. Б. Маноле

17555. Определение микроколичеств свинца в металлическом индии. Волкова А. И., Захарова Н. Н., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 4, 530—532

При определении микрокол-в Pb в металлич. индии для получения аналитич. концентратов Pb применены коллекторы. В качестве коллекторов испытаны CaC_2O_4, Mn_2O и $BaCrO_4$. Лучшие результаты получены с $BaCrO_4$, который в уксуснокислой среде количественно увлекает Pb (In в этих условиях остается в р-ре) и образует с ним смешанные кристаллы. При однократном осаждении Pb с $BaCrO_4$ в осадке обнаружен In. После повторного осаждения в осадке обнаружены лишь следы In (10—30 γ); такие кол-ва In легко удерживаются в р-ре цитратами и не мешают экстракционному титрованию Pb дитизоном при pH 8—8,5. Чувствительность определения 3—5 γ Pb при навеске 0,1 г. Продолжительность анализа 5 час. Л. Питковская

17556. Амперометрическое титрование титана. Грэхэм, Ван-Дален (An amperometric titration of titanium. Graham R. P., Van Dalen E.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 4, 418—421 (англ.)

На основании ранее полученных результатов по изучению *м*-нитрофениларсоновой к-ты (I) в качестве полярографич. реактива на Ti (РЖХим, 1955, 52155) разработан метод амперометрич. определения Ti^{4+}. ~35 *мл* анализируемого р-ра (5—20 *мг* Ti), содержащего Cl^- и ClO_4^-, вводят в полярографич. ячейку (применяют насыщ. Hg_2Cl_2- и капельный Hg-электроды), при помощи 2 *M* NH_4OH или 2,5 *M* $HClO_4$ pH р-ра устанавливают на уровне 1,2 ± 0,1, добавляют 5 *мл* 2 *M* $NaClO_4$ (pH 1,2), содержащего метиловый красный (10 *мг/л*), и титруют 0,8%-ным р-ром **I** (pH 1,2) в атмосфере N_2 (при —0,7 *в*). Воспроизводимость результатов около ±0,5%, среднее отклонение от среднего значения ±0,6%. Состав образующегося осадка соответствует р-ции $TiO_2 + H_2R \rightarrow TiOR + 2H^+$, где H_2R — $NO_2C_6H_4AsO(OH_2)$; при большем избытке **I** образуется диарсонат TiR_2. Т. Леви

17557. Быстрое титриметрическое определение ванадия. Вакамацу (容量法によるバナジウムの迅速定量法. 若松茂雄), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 1, 19—22 (японск.; рез. англ.)

При изучении быстрого метода титриметрич. определения V сделаны следующие наблюдения. 1. В присутствии избытка Fe^{2+} и Fe^{3+} весь V находится в форме V (4+). 2. V (4+) весьма устойчив и не меняет валентного состояния при изменении конц-ии и при нагревании с H_2SO_4 и H_3PO_4 даже до появления белых паров. Эти факты положены в основу быстрого метода определения V в сталях и других материалах. Анализируемую пробу обрабатывают серной и фосфорной

к-тами, избыток Fe^{2+} окисляют с помощью $(NH_4)_2S_2O_8$ и V(4+) определяют титрованием р-ром $KMnO_4$. Продолжительность определения V 10—20 мин.

Резюме автора

17558. **Разделение ниобия и тантала с помощью N-бензоил-N-фенилгидроксиламина. Маджумдар, Мукхерджи** (Separation of Niobium and Tantalum with N-Benzoyl-N-Phenyl Hydroxylamine. Majumdar A. K., Mukherjee A. K.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 18, 491 (нем.)

Установлено, что Nb и Ta можно количественно отделить от других элементов осаждением с помощью N-бензоил-N-фенилгидроксиламина (I). При помощи I возможно также разделение Nb и Ta при соотношениях Ni : Ta, варьирующих от 1 : 30 до 50 : 1; осаждение Nb и Ta происходит при различных pH: Nb количественно осаждается при pH 3,5—6,5, Ta — при pH 1,5. Для предотвращения соосаждения других элементов применяют смесь тартрата и комплексона III. Ti, Zr, V соосаждаются с Nb.

Р. Моторкина

17559. **Отделение и определение тантала. Уотерберн, Брикер** (Separation and determination of tantalum. Waterbury Glenn R., Bricker Clark E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1474—1479 (англ.)

К анализируемому р-ру (0,026—3 *мг* Ta) в Pt-чашке прибавляют 3,3 *мл* конц. H_2SO_4 и упаривают до появления паров H_2SO_4. Остаток переносят в пробирку (диам. 25 *мм*), а Pt-чашку споласкивают сначала 5 *мл* воды, затем 1 *мл* 4 *М* HF и, наконец, 1 *мл* воды. Прибавляют 10,0 *мл* 4-метил-2-пентанона (I) и размешивают 5 мин. По разделении слоев отбирают 8,0 *мл* слоя I в Pt-чашку, прибавляют 3 капли 5 н. NaOH и выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 10 каплями воды и 5 каплями конц. HF, затем прибавляют 3,5 *мл* конц. H_2SO_4 и упаривают до появления паров H_2SO_4 (в случае присутствия > 1 *мг* Ti или Mo экстрагирование повторяют). Прибавляют 5—10 *мг* $(NH_4)_2S_2O_8$ и нагревают до прекращения выделения газов. Обработку с помощью $(NH_4)_2S_2O_8$ повторяют до получения бесцветного сернокислого р-ра, затем нагревают до выделения паров H_2SO_4 и нагревание продолжают в течение 3—5 мин. Остаток переносят в мерную колбу емк. 10 *мл*, Pt-чашку смывают конц. серной к-той до общего объема р-ра ⩽ 7 *мл*, прибавляют 3 *мл* р-ра гидрохинона (55 *мг* реактива в 1 *мл* конц. H_2SO_4) и конц. H_2SO_4 до метки и фотометрируют полученный р-р при 375 *мμ* с использованием в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. При определении 0,025 и ⩾ 0,05 *мг* Ta ошибка ~ 5% и ⩽ 2% соответственно. В присутствии Nb получаются завышенные результаты. Присутствие 100 *мг* Na, K, U и Pu, 20—40 *мг* Al, Cr(3+), Sr, V(5+), Tl(3+), Co и Fe(3+), 2—3 *мг* Sn, Nd, Ce, Zr, Ru и Au не мешает определению 1 *мг* Ta. Метод применен для определения Ta в сплавах U и Pu.

А. Немодрук

17560. **Фотометрическое определение тантала в присутствии титана. Грасиас** (Determinação colorimétrica do tântalo em presença do titânio. Gracias Ceccilio Eugénio), Tecnica, 1957, **31**, № 271, 433—439 (порт.; рез. англ.)

Показана возможность применения цветной р-ции Ta с пирогаллолом (I) для фотометрич. определения Ta даже в присутствии больших кол-в Ti (до 60%). В кислой среде Nb практически не мешает определению. Пробу исследуемого минерала переводят в р-р и выделяют смесь Ta_2O_5, Nb_2O_5 и TiO_2. 0,1 *г* смеси указанных окисей сплавляют в кварцевом тигле с 5 *г* $K_2S_2O_7$, плав выщелачивают насыщ. р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$ и разбавляют водой до 100 *мл*. К 5 *мл* полученного р-ра прибавляют 7 *г* $K_2S_2O_7$, 10 *г* I и 60 *г* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$, разбавляют воду до 100 *мл* и измеряют экстинкцию (суммарная экстракция комплексов Ta и Ti с I, $A_{Ta} + A_{Ti}$) полученного р-ра при 400 *мμ*. К другой аликвотной порции (5 *мл*) р-ра прибавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 10 *мл* 3%-ной H_2O_2 и 40 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$, разбавляют водой до 100 *мл* и измеряют экстинкцию (экстинкция пероксидного комплекса Ti, *A*) полученного р-ра при 435 *мμ*. По *A* определяют кол-во Ti, а затем по калибровочному графику для комплекса Ti с I находят A_{Ti}, которую вычитают из суммы $A_{Ta}+A_{Ti}$ и по A_{Ta} определяют кол-во Ta. Погрешность метода < 1%.

Н. Туркевич

17561. **Новый быстрый и точный метод весового определения урана. Нэшкуцiу** (O nouă metodă rapidă şi precisă de dozare gracimetrică a uratiului. Năşcuţiu Tiberiu), Comun. Acad. RPR, 1957, **7**, № 1, 51—56 (рум.; рез. русск., франц.)

При смешении р-ра, содержащего UO_2^{2+}, с р-ром $(NH_4)_2CO_3$ выпадает желтый осадок, который растворяется в избытке $(NH_4)_2CO_3$ с образованием двойной соли $[2(NH_4)_2CO_3 \cdot UO_2CO_3]$. При прибавлении к этому р-ру р-ра $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (I) образуется устойчивое нерастворимое соединение желто-оранжевого цвета $[UO_2(CO_3)_3(H_2O)_3] \cdot 2\ [Co(NH_3)_6]\ NO_3$. Состав соединения проверен определением U, Co, NH_3 и общего N. Для приготовления р-ра I 2 *г* I растворяют в 100 *мл* воды при нагревании на водяной бане, р-р охлаждают до комнатной т-ры и фильтруют. К 25—70 *мл* анализируемого р-ра (0,005—0,08 *г* UO_2^{2+}) прибавляют избыток твердого $(NH_4)_2CO_3$ (на 0,1 *г* UO_2^{2+} 0,4 *г* $(NH_4)_2CO_3$), перемешивают до растворения образовавшегося осадка, прибавляют по каплям р-р I до появления оранжевой окраски (избыток I) и выдерживают 10 мин. Выпавший осадок отфильтровывают через тигель № 3, промывают последовательно р-ром, содержащим 100 *мл* воды, 0,3 *г* I и 13 *мл* C_2H_5OH, 3—4 раза спиртом, 6—8 раз эфиром и сушат 10—15 мин. в вакуум-эксикаторе. Фактор пересчета 0,25049. Продолжительность определения 40—45 мин. Относительная ошибка ±0,7%.

Б. Маноле

17562. **IV. Перманганометрическое определение двухвалентного марганца кондуктометрическим титрованием. Чаушеску** (IV. Dozarea manganometrică a Mn^{2+} prin titrate conductometrică. Ceauşescu D.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, **3**, № 3-4, 83—89 (рум.; рез. русск., франц.)

При кондуктометрич. титровании Mn^{2+} р-ром $KMnO_4$ в нейтр. или слабокислой среде электропроводность вначале сильно увеличивается вследствие образования свободных H^+ по основной р-ции: $3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$, а затем с появлением избытка $KMnO_4$ электропроводность остается постоянной или возрастает медленно и на кривой титрования образуется перегиб. Одновременно с основной р-цией протекает и побочная р-ция между MnO_2 и Mn^{2+}, что обусловливает преждевременное появление перегиба. Прибавление $ZnSO_4$ в избытке (5—25 раз больше теоретич. кол-ва) устраняет побочные р-ции и перегиб появляется точно в точке эквивалентности. Р-р $MnSO_4$ готовили из титрованных р-ров $KMnO_4$ (восстанавливали при помощи H_2O_2) и H_2SO_4 с последующим удалением избытка H_2O_2 длительным кипячением. Приведены результаты титрования (1/900—1/3000 *М*) р-ров $MnSO_4$ 0,1 н. или 0,01 н. $KMnO_4$. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 11014.

Б. Маноле

17563. **Потенциометрическое титрование марганца в черных металлах и сплавах, в рудах, горных породах и других материалах из микронавесок. Славатинский А. С.**, Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 4, 485—488 (рез. англ.)

Описан метод определения микрограммовых кол-в

Mn, основанный на потенциометрич. титровании Mn^{2+} р-ром $KMnO_4$ в присутствии $Na_4P_2O_7$ при pH 5—7. 15—20 *мг* пробы растворяют в 8 каплях конц. HNO_3 и 8 каплях конц. HCl (чугуны, высокохромистые и легированные стали растворяют в H_2SO_4, 1 : 4), р-р упаривают, добавляют 1—2 капли конц. HNO_3 (для окисления карбидов) и 15 *мл* воды, кипятят (при содержании > 2% Mn р-р разбавляют до определенного объема и для дальнейших определений используют аликвотные порции), охлаждают, прибавляют 50 *мл* 10%-ного р-ра $Na_4P_2O_7$, нейтрализуют конц. серной к-той или 25%-ным NH_4OH до pH 5—7 (по лакмусу) и титруют 0,01 или 0,001 н. р-ром $KMnO_4$ с применением лампового потенциометра специально разработанной схемы с Pt- и Hg_2Cl_2-электродами. Точность метода удовлетворительная. Р. Моторкина

17564. Отделение железа от алюминия экстрагированием в форме гексароданоферрата трибутиламмония. Циглер, Глемзер (Die Trennung des Eisens von Aluminium durch Extraktion als Tributylammonium-hexarhodanoferrat (III). Ziegler Max, Glemser Oskar), Z. analyt. Chem., 1957, **157**, № 1, 19—20 (нем.)

Описан метод, основанный на экстрагировании Fe в форме гексароданоферрата трибутиламмония (I) из слабокислых р-ров (pH 1—5) изоамилацетатом (II). При отделении ⩽ 10 *мг* Fe к слабокислому анализируемому р-ру добавляют 20 *мл* 20%-ного спирт. р-ра SCN^-, 0,5 *г* CH_3COONa, 20 *мл* ацетата трибутиламмония (III) и встряхивают 2 раза с 25 *мл* II. В водн. слое осаждают Al при 70° р-ром NH_4OH. Осадок промывают 3 раза горячим 2%-ным р-ром NH_4NO_3 и 3—4 раза горячей водой и прокаливают до Al_2O_3. При отделении до 20 *мл* Fe для 1-го встряхивания берут 20 *мл* 25%-ного р-ра KSCN, 0,5 *г* CH_3COONa, 30 *мл* III и 25 *мл* II, для 2-го встряхивания — 20 *мл* 25%-ного р-ра KSCN, 20 *мл* III и 25 *мл* II, для 3-го встряхивания — 25 *мл* II и 1 *мл* конц. HCl. III получают из CH_3COOH и три-*н*-бутиламина. Р. Ларина

17565. Потенциометрический метод определения препарата железа. Абрамов М. К., Докл. АН УзССР, 1957, № 7, 43—45 (рез. узб.)

Описан метод определения Fe^{3+} в фармацевтич. препаратах, основанный на потенциометрич. титровании Fe^{3+} р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$ с применением Pt- и Hg_2Cl_2-электродов. К аликвотной порции анализируемого р-ра прибавляют 1,2 *г* $K_3[Fe(CN)_6]$, 2,4 *мл* 3,6 *М* H_2SO_4, разбавляют до 30 *мл* и титруют 0,1 *М* р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$. Получаемые результаты близки к данным весового метода. Р. Моторкина

17566. Фотометрическое определение кобальта производными пиразолона. Соколова Е. В., Песис А. С., Панова Н. И., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 4, 489—494 (рез. англ.)

Описан метод определения Co в форме комплексных соединений (КС) с SCN^- и производными диантипирилметана (I): метил- (II), пропил- (III), фенил- (IV), синтезированный впервые *п*-толил- (V), *о*-оксифенил- (VI), *п*-оксифенил- (VII), *о*-нитрофенил- (VIII), диметил-*п*-аминофенил-(IX) производными. Изучены некоторые свойства указанных КС: растворимость, форма кристаллов, т-ра плавления, состав. При определении Co к анализируемому р-ру (60—90 *мг* Co) в делительной воронке емк. 50 *мл* прибавляют 0,5 *мл* насыщ. р-ра NH_4SCN, 0,1 н. H_2SO_4 (0,5 *мл* в случае III, V и IX или 1 *мл* в случае I, II, IV, VI, VII и VIII), 1%-ный спирт. р-р реактива (1,5 *мл* в случае IV и IX, 2 *мл* в случае VI, 0,8 *мл* в случае VIII и 1 *мл* в случае I, II, III, V и VII) и 4—4,5 *мл* воды в случае II, IV, V и VI (в случае I, III, VII, VIII и IX воду не добавляют). Образующееся нерастворимое КС голубого цвета экстрагируют хлороформом (2 *мл*) и экстракт фотометрируют. Установлено, что с наибольшей чувствительностью (7,5 γ/*мл*) Co определяется с помощью I, II, III и IV. Метод применен для определения Co в бронзе и чугуне. Р. Моторкина

17567. Фотометрический метод определения кобальта. Силва (Método colorimétrico de dosagem do cobalto. Silva Fraústo da), Tecnica, 1957, **31**, № 271, 471—474 (порт.; рез. франц., англ.)

Описан метод, основанный на образовании кобальтом окрашенного соединения с комплексоном III (I) и H_2O_2 в аммиачной среде. К ~ 25 *мл* анализируемого р-ра (1—15 *мг* Ca^{2+}) прибавляют 10 *мл М* р-ра I, 4 *мл* NH_4OH (1 : 1) и 5 *мл* 3%-ной H_2O_2, разбавляют водой до 50 *мл* и через 5 мин. фотометрируют при 580 *мμ*. Окраска устойчива в течение 1 часа. Ионы Fe, Ti, Ni, Cu мешают определению Co; ионы SO_4^{2-} и F^- мешают только при конц-иях > 100 *мг* на 50 *мл*. Н. Туркевич

17568. Определение кобальта в кобальто-платиновых сплавах. Уилкинс, Хибс (The determination of cobalt in cobalt-platinum alloys. Wilkins D. H., Hibbs L. E.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 5, 449—451 (англ.; рез. нем., франц.)

Для выделения Co из кобальто-платиновых сплавов предложены 2 метода: 1-й метод основан на пропускании солянокислого р-ра сплава через ионообменную колонку с дауэкс 1 × 4 и на вымывании Co 3 *М* р-ром HCl, а 2-й — на восстановлении Co сульфатом гидразина. Оба метода заканчиваются электролитич. осаждением Co на Pt-электродах при контролируемом потенциале и т-ре ⩾ 70°. Т. Матюшкова

17569. Новый быстрый и точный метод отделения и определения никеля в присутствии железа и алюминия с последующим определением железа и алюминия. Спаку, Василеску (O nouă metodă rapidă şi precisă de separare si dozarea nihelului in urezenţa de fier si aluminiu şi dozarea ulterioară a acestor elemente. Spacu G., Vasilescu Claudia), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 13, 59—64 (рум.; рез. русск., франц.)

При помощи сульфосалициловой к-ты (I) Fe^{3+} и Al^{3+} переводят в устойчивые растворимые комплексы, а Ni^{2+} осаждают в форме $[Ni(C_5H_5N)_4(SCN)_2]$. Анализируемый р-р разбавляют до 50—80 *мл*, прибавляют 1,5—2 *г* I (это кол-во достаточно для маскирования 0,1 *г* Fe + Al), 0,5—1 *г* NH_4SCN (для осаждения 0,1 *г* Ni достаточно 0,5 *г*) и пиридин (II) (для нейтр-ции избытка I) до появления слабой мути, нагревают до кипения, добавляют еще 2—3 *мл* II (для осаждения Ni^{2+}), перемешивают и постепенно охлаждают до комнатной т-ры. Голубой осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель и промывают последовательно с помощью 150 *мл* р-ра, содержащего 6 *мл* II, 4 *г* NH_4SCN и 0,5 *г* I в 1 *л* воды, 100 *мл* р-ра аналогичного состава, но без I, 2—3 раза по 2—3 *мл* р-ра, содержащего 0,1 *г* NH_4SCN и 1,5 *мл* II в 100 *мм* C_2H_5OH, 2 раза по 1 *мл* 95%-ного C_2H_5OH, содержащего 5 *мл* II на 100 *мл* C_2H_5OH и 5—6 раз абс. эфиром, содержащим несколько капель II. Осадок сушат в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Фактор пересчета 0,1195. В фильтрате осаждают Fe^{3+} и Al^{3+} в форме гидроокисей и прокаливают. Ошибка ⩽ 1%. Б. Манолов

17570. Спектрофотометрическое определение рутения с помощью 1,10-фенантролина. Банкс, О'Лафлин (Spectrophotometric determination of ruthenium with 1,10-phenanthroline. Banks Charles V., O'Laughlin Jerome W.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1412—1417 (англ.)

Описан новый фотометрич. метод определения Ru с помощью 1,10-фенантролина (I) (в присутствии восстановителей) после отделения от других элементов отгонкой в форме RuO_4. Описана упрощенная конструкция прибора для отгонки RuO_4. Изучено свето-

поглощение комплексного соединения Ru с I и показано, что оно подобно светопоглощению ферроина. При определении Ru к аликвотной порции анализируемого р-ра (10—150 γ Ru), не содержащего окислителей, прибавляют H_2SO_4 и упаривают до появления паров SO_3 (если присутствует HNO_3, то ее удаляют предварительным выпариванием с HCl). Смесь охлаждают, переносят в прибор для дистилляции, добавляют 30 *мл* 0,2 *М* HCl, 4 *мл* 5%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 1 *мл* $HClO_4$, включают холодильник, пропускают через р-р ток сухого воздуха и отгоняют RuO_4. Дистиллат упаривают до 20—30 *мл*, добавляют 15 *мл* 0,01 *М* водн. р-ра I, 5 *мл* 5%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и 10 *мл* 20%-ного р-ра NaCl, добавлением 5 *М* NaOH или HCl pH р-ра устанавливают на уровне ~ 6,0, р-р разбавляют до 100 *мл*, нагревают 2 часа на водяной бане, быстро охлаждают и фотометрируют при 448 *мμ*. Описанным методом определяют 0,1 γ Ru. Р. Моторкина

17571. **Висмутиолы в качестве аналитических реактивов на палладий. Маджумадар, Чакрабарти** (Bismuthiols as colorimetric reagents for palladium. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.), Sci. and Culture, 1957, **23**, N 1, 46—47 (англ.)

Установлена возможность фотометрич. определения Pd с помощью висмутиола I (I) и висмутиола II (II). Комплексное соединение (КС) Pd с I и II растворимо в ацетоне, диоксане, метилцеллосольве, пиридине CH_3OH и C_2H_5OH, но не экстрагируется из водн. р-ров. Максимум светопоглощения КС Pd с I находится при 400 *мμ*, КС с II — при 420 *мμ*. Закон Бера соблюдается при 0,8—8 γ/*мл* Pd в случае I и 0,4—8 γ/*мл* Pd в случае II. Методом изомолярных серий установлено, что в КС соотношение Pd : I = 1 : 1, а Pd : II = 1 : 2. Фотометрич. определению Pd с помощью I и II мешают все ионы, образующие окрашенные соединения с I и II, а также с комплексоном III, используемым для маскирования. Р. Моторкина

17572. **Спектральная оценка степени отделения платины от палладия, родия и иридия. Эрс, Белкнап** (Spectrographic evaluation of separation of platinum from palladium, rhodium, and iridium. Ayres Gilbert H., Belknap Herbert J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1536—1539 (англ.)

Разделение состоит в осаждении Pd, Rh и Ir в форме гидроокисей из горячего бромированного р-ра при pH 6—8, устанавливаемом добавлением $NaHCO_3$. Гидроокиси отфильтровывают, растворяют и осаждают повторно. Осадок растворяют в горячем р-ре HCl, р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в воде и в полученном р-ре спектральным методом определяют Pt. Из фильтратов Pt осаждают в форме сульфида, при этом в осадок переходят также оставшиеся Pd, Rh и Ir; осаждение Ir происходит неколичественно (~ 75%). Колл. осадок сульфидов отфильтровывают, растворяют в горячей царской водке и разбавляют до определенного объема. В полученном р-ре определяют спектрально Pd, Rh и Ir. Для этого к 20 *мл* р-ра добавляют 30 γ Co в качестве внутреннего стандарта и 100 *мг* истертого до 100 меш графитового порошка, смесь высушивают, перемешивают в ступке, отвешивают 10 *мг* и помещают в канал угольного электрода. Сверху в канал насыпают $LiNO_3$, который предохраняет навеску от разбрасывания при зажигании дуги, а также снижает полосы CN. Спектры возбуждают в аноде дуги постоянного тока при 9 *а*. Время предварительного обжига 10 сек., экспозиция 90 сек., дуговой промежуток 4 *мм*. Аналитич. линии (в А): Pt 2998,0; Pd 3027,9; Ir 2924,8 и Rh 3263,1; линия сравнения Co 3013,6. Градуировочные графики строят в интервале абс. конц-ий, равных 2—12 γ. Ошибка, характеризующая воспроизводимость результатов анализа, при 2-кратном фотографировании образца 4,7%. Расхождение результатов анализа с истинными значениями конц-ий 5,3%. По спектральной оценке степень отделения Pt от других элементов составляет 99,94% при > 50 *мг* Pt. Для меньших кол-в Pt (5—20 *мг*) степень отделения не превышает 99,3—99,7%. Б. Львов

17573. **Колориметрическое определение нитритов 1-фенил-3-метилпиразолоном и его производными. Кристалев П. В., Кристалева Л. Б.**, Тр. Томского ун-та, 1957, **145**, 73—76

Описан новый фотометрич. метод определения NO_2^- по образованию желтой окраски при взаимодействии NO_2^- с 1-фенил-3-метилпиразолоном (I). К анализируемому р-ру прибавляют 1—2 *мл* 5%-ного спирт. р-ра I и 20—25 капель 10%-ной CH_3COOH, разбавляют до 10 *мл* и через 10—15 мин. фотометрируют с синим светофильтром. Чувствительность метода 0,005 *мг*/*мл* NO_2^-. Образующаяся окраска устойчива в течение 2—3 суток. Присутствие NO_3^-, Cl^-, SiO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} и Al^{3+} не мешает определению. Влияние Fe^{3+} устраняют добавлением F^-. Р. Моторкина

17574. **Определение малых количеств аммиака в газовых смесях. Кауко, Дёгер** (Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak in Gasmischungen. Kauko Yrjö, Döger Saadet), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 5, 804—810 (нем.)

Описан метод, основанный на существовании зависимости между давлением NH_3 (P_{NH_3}) исследуемой газовой смеси и pH 1 *М* водн. р-ра NH_4Cl, находящегося в равновесии с газовой смесью при 25 или 40°. pH равновесного р-ра определяют потенциометрически при помощи стеклянного электрода измерением э. д. с. цепи: стеклянный электрод /1 *М* NH_4Cl, P_{NH_3}, H^+/ сравнительный электрод. P_{NH_3} (в *атм*) вычисляют по ур-нию: $\lg P_{NH_3}(t^\circ) = pH(t^\circ) + \lg C(t^\circ)$. Значения константы $\lg C$ для 25 и 40°, определенные экспериментально по известным данным о растворимости NH_3 в воде (59,1 *М*/*атм* при 25° и 29,4 *М*/*атм* при 40°), равны —11,11 и —10,64 соответственно. Для быстрого достижения равновесия между жидкостью и газом в электродное пространство через капилляр (диам. 0,3 *мм* и длина 1 *м*) пропускают 0,2 *мл* 1 *М* NH_4Cl со скоростью 0,6 *мл*/*час* и в виде подтока к этому р-ру — исследуемую газовую смесь со скоростью 25 *мл*/*мин*. В случае предварительного установления pH р-ра NH_4Cl продуванием воздуха на уровне pH 6 продолжительность одного определения при 25° составляет 0,5 часа, при 40° — несколько меньше. Метод применим при $P_{NH_3} < 10$ *атм*. Точность получаемых результатов весьма хорошая. А. Горюнов

17575. **Новый фотометрический метод определения фосфора в сталях и сплавах. Бурриэль-Марти, Эрнандо-Фернандес, Родригес-Сеньяс** (Nuevo metodo colorimetrico para la determinacion del fosforo en aceros y aleaciones. Burriel Martí F., Hernando Fernández V., Rodriguez Señas J.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 5, 361—368 (исп.; рез. англ.)

Описан быстрый метод переведения пробы стали в р-р и последующего определения в полученном р-ре P. 1 *г* пробы нагревают в колбе Кьелдаля с 5 *мл* HCl, 5 *мл* HNO_3, 5 *мл* $HClO_4$ и 2 *мл* H_2SO_4 до удаления окисей N и образования пастообразной массы. Остаток нагревают еще 5 мин., охлаждают, прибавляют 5 *мл* HCl (1 : 1), упаривают до появления паров $HClO_4$ и кипятят 5 мин.; эту операцию повторяют еще 1 раз. Полученный остаток разбавляют водой, фильтруют, колбу и фильтр промывают водой, а фильтрат разбавляют водой до 100 *мл*. К 5 *мл* полученного р-ра прибавляют 5,5 *мл* 20%-ной H_2SO_4, 25 *мл* воды и 8 *мл* 22%-ного р-ра Na_2SO_3, нагревают на водяной бане при

$94 \pm 0,5°$ в течение 10 мин., охлаждают, прибавляют 0,4 *мл* молибденового реактива (Burrel M. F., Hernando F. V., Anal. edaf., 1947, 6, III, 543), снова нагревают на водяной бане в течение 10 мин., разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют с красным светофильтром № 608 (Илфорд). Cr, W, Mo, V и Ni не мешают определению P; мешает Fe при содержании > 190 *мг*.

Н. Туркевич

17576. Фотометрическое определение фосфора в сталях и сплавах на основе меди. Элуэлл, Вильсон (The colorimetric determination of phosphorus in steel and copper-base alloys. Elwell W. T., Wilson H. N.), Analyst, 1957, **82**, № 975, 453—454 (англ.)

Усовершенствован ранее описанный метод (РЖХим, 1956, 65316) определения P в форме фосфорнованадиевомолибденовой к-ты применительно к анализу сталей и сплавов с повышенным содержанием As.

Т. Матюшкова

17577. Новый весовой метод определения пирофосфат-иона. Спаку, Василеску (O nouă metodă gravimetrică de dozare a ionului pirofosforic. Spacu P., Vasilescu Cl.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 13, 79—83 (рум.; рез. русск., франц.)

Установлено, что при взаимодействии $P_2O_7^{4-}$ с $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (**I**) образуется желтый кристаллич. осадок двойной соли $[Co(NH_3)_6]NaP_2O_7 \cdot 11,5\,H_2O$, которая обладает наименьшей растворимостью в воде из трех известных соединений $P_2O_7^{4-}$ с **I**. К анализируемому р-ру (0,02—0,2 *г* $P_2O_7^{4-}$) прибавляют NH_4OH (до конц-ии NH_3 ~5%) и 1%-ный р-р **I**, к которому предварительно добавлен C_2H_5OH до появления слабой опалесценции, исчезающей при добавлении нескольких капель воды или р-ра **I**. Полученный осадок через 15 мин. отфильтровывают через фильтрующий тигель № 2, промывают сначала р-ром, содержащим 700 *мл* воды, 200 *мл* 96%-ного C_2H_5OH, 40 *мл* 25%-ного NH_4OH и 40 *мл* 1%-ного р-ра **I**, а затем спиртом (по 5 *мл* 3—4 раза) и эфиром (по 5 *мл* 3—4 раза), высушивают 15 мин. в вакуум-эксикаторе и взвешивают в форме $[Co(NH_3)_6]NaP_2O_7 \cdot 9H_2O$ (2,5 моля H_2O теряется во время сушки). Фактор пересчета 0,33439. Относительная ошибка определения ±0,2%.

Б. Маноле

17578. Нефелометрический метод определения мышьяка. Стил, Ингленд (The nephelometric determination of arsenic. Steele M. C., England L. J.), Analyst, 1957, **82**, № 977, 595—597 (англ.)

Описан метод определения As в Cu-сплавах, основанный на восстановлении As до коллоидально-диспергированного металла. 0,5000 *г* пробы растворяют в 25 *мл* разб. H_2SO_4 (~400 *г/л*) и 3—4 *мл* конц. HNO_3, нагревают до выделения окислов N, прибавляют 2 *мл* 1%-ного р-ра $KMnO_4$, кипятят до полного выделения MnO_2, прибавляют 1—2 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$, упаривают 5 мин. до выделения густых паров, охлаждают и разбавляют водой до 100 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра прибавляют 10 *мл* восстановителя (20 *г* $NaHPO_2$ растворяют в 20 *мл* воды, добавляют 200 *мл* конц. HCl и отфильтровывают NaCl) и измеряют оптич. плотность р-ра на спектрофотометре Бекмана (модель B) при 612 *мμ* или на колориметре Evelyn с оранжевым светофильтром № 600. Метод по точности не уступает другим известным методам и превосходит их по быстроте. Присутствие Sn, Ni, Pb, Fe, Mn, PO_4^{3-}, SiO_2, Bi, Al и Cl^- не мешает определению; присутствие NO_3^- мешает. Колл. р-р устойчив в течение 8 час. ≤ 5% As.

Р. Моторкина

17579. Определение мышьяка в железе и стали. Вакамацу (鉄鋼中のヒ素定量方法. 若松茂雄), 鉄と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1957, **43**, № 5, 565—569 (японск.; рез. англ.)

Описан метод, при котором к анализируемому р-ру, 8 н. по HCl, прибавляют $SnCl_2$, нагревают 30 мин. при 90° и восстановленный As оттитровывают йодометрически. Однако результаты по этому методу часто получаются неточными ввиду влияния Ti и высокой т-ры. Предложено добавлять $SnCl_2$ в р-р, 12 н. по HCl, и вести восстановление при 45°, что делает метод более надежным. См. РЖМет, 1957, 9307.

Н. Г.

17580. Титрование арсенат-ионов 0,1 *M* раствором сульфата магния в присутствии ионов кальция, магния, трехвалентного железа, меди и других посторонних веществ. Бакач-Полгар, Секереш, Ланг (Titration of AsO_4^{3-} ions with 0.1 M magnesium sulphate solution in the presence of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} ions and some other foreign substances. Bakács-Polgár E., Szekeres L., Láng B.), Z. analyt. Chem., 1957, **158**, № 1, 14—20 (англ.)

Описан прямой титриметрич. метод определения AlO_4^{3-} в присутствии Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+} и различных органич. в-в, которые встречаются в материалах, используемых для покрытий. К 5 *г* тонкоизмельченной пробы прибавляют небольшими порциями 40 *мл* 4 н. HCl, почти прозрачный р-р сливают на плотный фильтр, отбрасывают первые порции фильтрата и совершенно прозрачный р-р собирают в колбу емк. 125 *мл*. К нерастворившемуся остатку порциями по 10 *мл* прибавляют 50 *мл* 2 н. HCl и р-р декантируют на фильтр, который промывают несколько раз водой. Р-р разбавляют до 125 *мл*, отбирают 5 *мл*, прибавляют 0,1—0,2 *г* аскорбиновой к-ты, 2 капли метилового красного (0,1 *г* индикатора растворяют в 60 *мл* C_2H_5OH и разбавляют водой до 100 *мл*) и через 10 мин. нейтрализуют 10%-ным NH_4OH. К нейтр. р-ру прибавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра KCN, 15 *мл* 0,1 *M* р-ра комплексона III, 3 *мл* буферного р-ра (50 *г* NH_4Cl растворяют в 400 *мл* свободного от CO_2 25%-ного NH_4OH и разбавляют до 1 *л* и через 10 мин. 10 капель р-ра эриохрома черного T (0,05 *г* в 20 *мл* C_2H_5OH) и титруют 0,1 *M* р-ром $MgSO_4$ до перехода окраски из зеленовато-голубой в пурпурно-фиолетовую. К этому же р-ру прибавляют избыток титранта (~75% от израсходованного кол-ва), встряхивают 1—2 мин. до появления кристаллов и продолжают титрование до появления устойчивой пурпурно-фиолетовой окраски; 1 *мл* 0,1 *M* $MgSO_4$ соответствует 13,891 *мг* AsO_4^{3-}, 7,491 *мг* As или 11,491 *мг* As_2O_5. Стандартное отклонение 0,57%. Метод достаточно быстр и может быть использован при серийных анализах.

А. Зозуля

17581. Устойчивый серый RA в качестве нового фотометрического реактива для определения висмута. Халифа (Fast grey RA as a now colorimetric reagent for the microdetermination of bismuth. Khalifa H.), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 3, 318—321 (англ.; рез. нем., франц.)

Азокраситель устойчивый серый RA (*м*-окси-1-нафтилазо-2-окси-3-нитробензол-5-сульфокислота) (**I**), предложенный ранее в качестве индикатора для комплексометрич. определения Bi (РЖХим, 1957, 14116), применен для фотометрич. микроопределения Bi. При взаимодействии Bi с **I** при pH 2—3 образуется растворимое комплексное соединение красно-фиолетового цвета, в состав которого Bi и **I** входят в соотношении 1 : 3. Кривая светопоглощения р-ра этого комплексного соединения характеризуется максимумом при 570 *мμ*. При определении Bi к 1 *мл* анализируемого р-ра (0,1—7 γ Bi), 0,01 н. по HNO_3, прибавляют 4,5 *мл* 0,02 н. HNO_3, 1 *мл* 0,01%-ного (при содержании 0,1—1 γ Bi) или 0,1%-ного (при содержании 1—7 γ Bi) р-ра **I** и разбавляют водой до 10 *мл*. При определении 0,1—1 γ Bi оптич. плотность полученного р-ра измеряют с помощью фотометра Ланге (модель VI) с оранжевым светофильтром, а при определении 1—7 γ Bi — с по-

мощью спектрофотометра при 570 *мμ*, применяя в обоих случаях соответствующие р-ры I в качестве р-ров сравнения. Мешают Cu, Zr, Ni, Cd, V и Fe(3+). Мешающее влияние Fe(3+) устраняют добавлением 0,2 *М* р-ра аскорбиновой к-ты. А. Немодрук

17582. **Новый весовой метод определения висмута.** Спаку, Кэлугэряну (O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea bismutului. Spacu Petru, Gălugăreanu Sofia), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 13, 75—78 (рум.; рез. русск., франц.)

Установлено, что Bi^{3+} количественно осаждается ксантогенатом K (I) в присутствии электролита (KCl) с образованием желтого кристаллич. осадка $[Bi(C_2H_5O\cdot CS_2)_3]$ (II), не растворимого в воде, мало растворимого в C_2H_5OH и хорошо растворимого в эфире и ацетоне. Состав осадка проверен определением в нем S и Bi. К 2—20 *мл* анализируемого р-ра, соответствующего 0,1 н. $BiCl_3$, прибавляют твердый KCl (KCl : Bi = 40 : 1) и разб. р-р NaOH до появления осадка $Bi(OH)_3$, который растворяют несколькими каплями разб. HCl. Затем по каплям и при постоянном перемешивании добавляют 6—8 *мл* (на 10 *мл* 0,1 н. $BiCl_3$) 15%-ного р-ра I. При этом вначале образуется колл. осадок II, который при энергичном перемешивании переходит в кристаллический. Полученный осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель № 1, промывают сначала водой, а затем 50%-ным C_2H_5OH (2—3 *мл*) и сушат 30 мин. при 60—70° и взвешивают. Продолжительность определения 1 час. Фактор пересчета равен 0,3650. Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+} не мешают определению. Растворение образующихся $Al(OH)_3$ и $Bi(OH)_3$ при помощи HCl необходимо вести очень осторожно, избегая избытка HCl, которая разлагает I. Zn также осаждается I, но не мешает определению, так как образующийся осадок растворяется в избытке I. Б. Маноле

17583. **Микроопределение растворенного в воде кислорода. V. Разработка самоконтролирующегося и компенсирующегося аналитического метода.** Поттер, Уайт (The microdetermination of dissolved oxygen in water. V. Development of a self-testing and fully compensating analytical method. Potter E. C., White J. F.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 8, 459—467 (англ.)

Установлено, что Fe^{2+}, мешающее определению микрограммовых кол-в растворенного в воде O_2 по методу Винклера, можно удалить с помощью катионита Цеокарб 225 в Н-форме. Перед анализом через катионит пропускают обескислороженную воду. Особое внимание обращают на тщательное обезжиривание посуды. Для отбора проб воды (ПВ) применяют спец. аппаратуру, описанную ранее (РЖХим, 1958, 927). Основные реактивы Винклера: 15%-ный р-р KJ, 70%-ный р-р KOH (или 50%-ный р-р NaOH) и 50%-ный р-р $MnSO_4$, предварительно насыщают кислородом путем частого встряхивания в течение 24 час. Результаты, выраженные в ч. на 1 млн., вычисляют по ф-ле: $(8/V_s)[(N_t\cdot T_s/0{,}00100) - I_s] - (8/V_b)[(N_t\cdot T_b/0{,}00100) - I_b] - 0{,}0012$, где V_s и V_b — кол-ва ПВ и контрольной пробы (КП) в *мл*; T_s и T_b — кол-ва 0,001 н. $Na_2S_2O_3$ в *мл*, прибавленные к ПВ и КП; I_s и I_b — кол-ва 0,00100 н. KJO_3 в *мл*, израсходованные на титрование ПВ и КП соответственно; N_t — точный титр 0,001 н. $Na_2S_2O_3$. Первые 2 члена ф-лы представляют собой конц-ию O_2 в ПВ и КП соответственно, а 3-й член является поправкой на кол-во O_2, введенного с реактивами. Если $I_b > (N_t\cdot T_b/0{,}00100)$, то это означает, что в воде или реактивах присутствуют восстановители, если $I_b < (N_t\cdot T_b/0{,}00100)$, то присутствуют посторонние окислители. Погрешность определения O_2 по описанному методу составляет ±0,0015 ч. на 1 млн. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 927. А. Горюнов

17584. **Новый простой метод титриметрического определения элементарной серы.** Мартонфи, Фюлёр, Саруди (O metodă nouă şi simplă pentru dozarea titrimetrică a sulfului elementar. Martónfi L., Fülöp L., Sarudi Lidia), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 4, 299—304 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

S определяют по кол-ву KOH, израсходованного для растворения S с образованием K_2S_5 и $K_2S_2O_3$ и для последующего окисления полученного соединения до K_2SO_4 при помощи H_2O_2. К навеске 0,2 *г*, высушенной над H_2SO_4, прибавляют 40 *мл* 0,5 н. спирт. р-ра KOH и 10 *мл* воды, выдерживают на водяной бане и кипятят для удаления C_2H_5OH. К остатку прибавляют 40 *мл* воды, кипятят 10 мин., прибавляют 4 *мл* 30%-ной H_2O_2, перемешивают до обесцвечивания р-ра, охлаждают и избыток KOH оттитровывают 0,5 н. р-ром HCl. Параллельно производят контрольный опыт. Продолжительность определения 30—40 мин. Описанный метод определения S в точности не уступает весовому методу определения S в форме $BaSO_4$. Б. Маноле

17585. **Определение серы в железе и стали с применением упрощенного прибора.**— (Procedimento per il dosaggio dello sofo nel ferro e nell àcciaio mediante un apparecchio semplificato.—), Lab. scient., 1957, 5, № 2, 52—56 (итал.)

Описано определение S в железе и стали с применением прибора марки Ströhlein, состоящего из колбы, которая соединена посредством шлифа с холодильником типа ферментационной трубки. 10 *г* пробы в колбе растворяют в 100—120 *мл* конц. HCl при слабом нагревании в течение 10 мин. и кипячении в течение ~ 1 мин. Выделяющийся H_2S поглощают в 100 *мл* р-ра $(CH_3COO)_2Cd$ (25 *г* $(CH_3COO)_2Cd$ в 100 *мл* лед. CH_3COOH и 900 *мл* воды), к которому затем прибавляют 10—15 *мл* р-ра $CuSO_4$ (120 *г* $CuSO_4$ в 120 *мл* конц. H_2SO_4 и 880 *мл* воды). Осадок CuS отфильтровывают через фильтр Шлейхер-Шюлль № 589, промывают холодной водой и прокаливают в фарфоровом тигле до постоянного веса. При титриметрич. методе определения S к р-ру $(CH_3COO)_2Cd$ после поглощения H_2S прибавляют избыток р-ра J_2 (7,928 *г* J_2 и 25 *г* KJ в 1 *л* р-ра), 50 *мл* HCl (1 : 1), 5—10 капель 1%-ного р-ра крахмала и титруют р-ром $Na_2S_2O_3$ (15,526 *г* $Na_2S_2O_3$ в 1 *л* р-ра). 1 *мл* р-ра $Na_2S_2O_3$ соответствуют 0,001 *г* S. Н. Туркевич

17586. **Определение серы в титане.** Коделл, Норуиц, Клеменси (Determination of sulfur in titanium. Codell Maurice, Norwitz George, Clemency Charles), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1496—1499 (англ.)

Описан метод, основанный на растворении анализируемой пробы в смеси HCl и HF с одновременным превращением S в H_2S, который поглощают аммиачным р-ром $CdCl_2$ и после подкисления титруют р-ром KJO_3. К 1—5 *г* пробы (0—1% S) прибавляют из капельной воронки смесь 80 *мл* HCl, 5 *мл* HF и 10 *мл* воды и одновременно пропускают He со скоростью несколько пузырьков в 1 мин. Для отделения HCl выходящие газы пропускают в колбу, содержащую 25 *мл* воды, затем H_2S поглощают с помощью ~ 15 *мл* аммиачного р-ра $CdCl_2$ (2 *г* $CdCl_2\cdot 2H_2O$ растворяют в 175 *мл* воды и прибавляют 50 *мл* конц. NH_4OH). Закрывают кран капельной воронки, оставляя в ней небольшое кол-во смеси, и по мере ослабления р-ции реакционную смесь подогревают. После растворения всей пробы аммиачный р-р $CdCl_2$ переносят в колбу, разбавляют водой до ~ 200 *мл*, прибавляют 50 *мл* HCl (1 : 1) и титруют 0,03 н. р-ром KJO_3 (1,071 *г* KJO_3, 1 *г* NaOH и 10 *г* KJ в 1 *л*) с использованием крахмала

в качестве индикатора. При определении 0,05—1% S ошибка $\leqslant$ 6%. Мешают Se и частично As. А. Н.

17587. Потенциометрическое определение серы в углях. Галкин Д. Е., Тр. Томского ун-та, 1957, **145,** 67—68

Описан ускоренный метод определения S, основанный на бескомпенсационном потенциометрич. титровании SO_4^{2-} р-ром $Pb(NO_3)_2$ после разложения анализируемых образцов угля по способу Эшка. К 50 *мл* р-ра образца добавляют 1 *мл* 0,1 *M* $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,1 *мл* (3 капли) 0,005 *M* $K_4[Fe(CN)_6]$ и равный объем C_2H_5OH и титруют р-ром $Pb(NO_3)_2$ с применением биметаллич. системы электродов (Pt — Ag). Ошибка определения $\leqslant$ 0,14%. Описанный метод имеет преимущество перед весовым в быстроте. Р. Моторкина

17588. Инфракрасная спектрофотометрия сульфат-ионов. Осушение растворов сульфатов вымораживанием и прессование проб в диски с бромистым калием. Дай Хань, Андервуд (Infrared spectrophotometry of sulfate ion. Tai Han, Underwood A. L.), Analyt. Chem., 1957, **29,** № 10, 1430—1433 (англ.)

Описана методика определения 10—100 γ SO_4^{2-} в водн. р-рах по ИК-спектрам поглощения. Анализируемый р-р дозируют в спец. трубки и помещают в охлаждающую смесь из сухого льда и ацетона. Трубки приводят во вращение, чтобы жидкость растеклась по стенкам тонким слоем, и затем откачивают в течение 12 час. Полученный порошок перетирают в мельнице с порошком KBr и прессуют гидравлич. прессом при давл. ~ 8000 *кг/см²*. Измерения проводят на 2-лучевом спектрометре Перкина — Эльмера (модель 21) при 7,5—10 μ. Величину оптич. плотности пересчитывают на вес диска 200 *мг*. Закон Бера соблюдается при 30—80 γ SO_4^{2-}. В этой области конц-ий ошибка минимальна и равна 2,7%. Для бо́льших или меньших конц-иях SO_4^{2-} ошибка увеличивается и наблюдаются отступления от прямолинейности градуировочного графика. При анализе одинаковых проб, приготовленных в разное время, получены хорошо совпадающие результаты. И. Демиденкова

17589. Электрометрический метод определения сульфат-ионов. Галкин Д. Е., Тр. Томского ун-та, 1957, **145,** 163—172

Описан бескомпенсационный потенциометрич. метод титрования SO_4^{2-} р-ром $Pb(NO_3)_2$ с применением биметаллич. системы электродов в сочетании с ферро-феррицианидным электродом. Установлено, что в качестве индикаторных электродов могут быть использованы Pt-, Au-, W-электроды, а в качестве электродов сравнения — Ag-, графитовый и Hg_2Cl_2-электроды. Оптимальное соотношение $[Fe(CN)_6]^{4-} : [Fe(CN)_6]^{3-} = 1:200$. К анализируемому р-ру прибавляют 1 *мл* 0,1 *M* $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,1 *мл* 0,005 *M* $K_4[Fe(CN)_6]$, 1,5-кратный объем 96%-ного C_2H_5OH и титруют 0,1 н. р-ром $Pb(NO_3)_2$ до нулевого значения э. д. с. Ошибка определения $\leqslant$ 0,7 абс.% (по сравнению с весовым методом определения SO_4^{2-}). Р. Моторкина

17590. Потенциометрическое определение водорастворимых сульфатов. Галкин Д. Е., Тр. Томского ун-та, 1957, **145,** 69—72

Описан метод быстрого определения SO_4^{2-} в смесях H_2SO_4 и HNO_3, в водорастворимых смесях сульфатов и нитратов, а также в мирабилите и тенардите, основанный на бескомпенсационном потенциометрич. титровании SO_4^{2-} с применением биметаллич. системы электродов (Pt — Ag). К анализируемому р-ру прибавляют 0,1 *мл* 0,005 *M* $K_4[Fe(CN)_6]$ и 1 *мл* 0,1 *M* $K_3[Fe(CN)_6]$ (мол. соотношение $[Fe(CN)_6]^{4-} : [Fe(CN)_6]^{3-} = 1:200$), разбавляют равным объемом 96%-ного C_2H_5OH и титруют р-ром $Pb(NO_3)_2$ до максим. отклонения стрелки гальванометра, соединенного с электродами и сопротивлением 30 000—50 000 ом. Ошибка определения $\leqslant$ 0,14 абс.%. Р. Моторкина

17591. Определение сульфатов с помощью комплексона III. Кайнцнер (Sulfatbestimmung mit Komplexon. Kainzner A.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 7, 281—283 (нем.; рез. англ., франц.)

Пробу цемента, содержащую 5—250 *мг* SO_4^{2-}, растворяют в конц. HCl, разбавляют горячей водой и осаждают SiO_2 и полуторные окислы. В присутствии Mn^{2+} к анализируемому р-ру перед разбавлением добавляют несколько капель бромной воды. Осадок отфильтровывают через фильтр «черная лента» и промывают горячей водой (промывные воды присоединяют к фильтрату). Фильтрат подкисляют, осаждают $BaSO_4$ по обычной методике, выдерживают 1—2 часа или перемешивают 15—30 мин. и фильтруют через стеклянный фильтр. Осадок промывают горячей водой, подкисленной HCl, количественно переносят в колбу Эрленмейера, разбавляют горячей водой, прибавляют v_1 *мл* 0,1 *M* р-р комплексона III (0,5 *мл* на 1 *мг* SO_4^{2-}), немного соды, кипятят 3—5 мин. до получения совершенно прозрачного р-ра; подкисляют несколькими каплями конц. HCl до приблизительной нейтр-ции, прибавляют буферный р-р с pH 10 (54 *г* NH_4Cl и 350 *мл* 25%-ного NH_4OH в 1 *л* воды), эриохром черный T (смесь с NaCl 1 : 100) и измеренный объем (v_2 *мл*) 0,1 *M* $MgCl_2$ и титруют из микробюретки 0,1 *M* р-ром комплексона III до четкой синей окраски (v_3 *мл*). Кол-во SO_4^{2-} вычисляют по ф-ле $G = 9{,}6\,(v_1 + v_3 - v_2)$. Описанный метод применим также при анализе гипсов, вод и других объектов. М. Маянц

17592. Точное определение сульфатов в воде методом прямого титрования. Ле-Пентр, Ришар (Détermination précise des sulfates dans les eaux par volumétrie directe. Le Peintre M., Richard J.), Chim. analyt., 1957, 39, № 9, 331—333 (франц.)

Анализируемую воду пропускают через ионообменную смолу дауэкс-50, предварительно промытую 2—3 н. р-ром HCl и водой. К 50 *мл* фильтрата прибавляют 40 *мл* 96%-ного C_2H_5OH, 1 *мл* буферного р-ра (1 *M* $CH_2ClCOOH + NaOH$ до pH 2,2), 1—2 *мл* водн. суспензии $BaSO_4$ и 2—3 капли индикатора (0,2 *г* ализаринсульфоната Na в 100 *мл* воды) и титруют 0,005 н. р-ром $BaCl_2$ или $BaClO_4$ при энергичном перемешивании до перехода окраски из желтой в красную. Точность определения от ±1 до ±10%. Определяемая конц-ия 5—50 γ/*мл* SO_4^{2-}. Продолжительность анализа — несколько минут. М. Пасманик

17593. Полуколичественное определение дитионита. Уэйли, Джайан (Semiquantitative estimation of dithionite. Whaley Thomas P., Gyan Joseph A.), Analyt. Chem., 1957, **29,** № 10, 1499 (англ.)

Аммиачный р-р нафтолового желтого S (Na-соль 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислоты) (I) изменяет окраску от желтой к красной в присутствии малых кол-в дитионита (II). В присутствии больших кол-в II окраска р-ра снова медленно переходит в исходную желтую, причем время такого перехода приблизительно пропорционально конц-ии II. Калибровочную кривую (время обратного перехода окраски процент II) строят, используя р-р I (к 0,8 *г* I прибавляют 10 *мл* конц. NH_4OH и разбавляют до 1000 *мл* H_2O) и стандартный р-р II. Конц-ию II в анализируемом р-ре определяют путем измерения времени обратного перехода окраски индикатора (калибровочную кривую следует строить для каждого наблюдателя индивидуально). Метод неприменим в присутствии сульфитов, гидроокисей, алкоголятов, хлоридов, сульфидов, SO_2 и Na-солей сульфоксисоединений. А. Зозуля

17594. Открытие селена при помощи фенилантраниловой кислоты. Пацук В. В., Ж. аналит. химии, 1957, **12,** № 4, 509—512 (рез. англ.)

Описан метод открытия Se, основанный на окислении фенилантраниловой к-ты (I) при действии SeO_3^{2-} или SeO_4^{2-}. При содержании >5 *мг/мл* Se в пробирку наливают 1 *мл* смеси 2 объемов конц. H_2SO_4 и 1 объема воды или заранее приготовленной 24 н. H_2SO_4, прибавляют 1 каплю 1%-ного р-ра **I** и 1 каплю анализируемого р-ра; в присутствии Se возникает сине-фиолетовая окраска. При содержании < 5 *мг/мл* Se к 0,5 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 1 каплю 1%-ного р-ра **I** и нагревают. Р-цию можно выполнять также и капельным способом. Чувствительность р-ции 10^{-7} *г* Se в 1 капле в случае SeO_4^{2-} и 10^{-6} *г* Se в 1 капле в случае SeO_3^{2-}. Открытию мешают Sn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, окислители и восстановители. Не мешают Sn^{4+}, Sb^{3+}, As^{3+}, Mo, Cu, Al, Zn и Tl. Установлено, что окраска подчиняется закону Бера и может быть использована для фотометрич. определения Se. Р. Моторкина

17595. **Удаление примесей, мешающих определению фтора по методу Скотта — Санчиса. Ш о у п** (Removal of interferences in the Scott — Sanchis fluoride determination. S h o u p R. E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 8, 1216—1218 (англ.)

Описан метод отделения примесей Al^{3+}, CO_3^{2-}, окрашенных в-в, гидроокисей, Fe, Mn, PO_4^{3-} и SO_4^{2-} осаждением этих примесей р-рами Cd и Hg в присутствии боратного буферного р-ра при pH 8,0. К 150 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 10 капель буферного р-ра (20 *г* H_3BO_3 и 20 *г* NaOH в 100 *мл*), 0,25—0,30 *г* $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и перемешивают до образования желтого осадка. В фильтрате после отделения осадка определяют F^- по методу Скотта — Санчиса (Standard methods for the examination of water, Sewage, and industrial wastes. 10th ed., New York, 1955, p. 99). Получены удовлетворительные результаты. Описанный метод быстрее метода отгонки. Р. Моторкина

17596. **Сравнение результатов спектрофотометрического и визуального титрования при определении фтора. Д и н, Б ь ю л е р, Х а р д и н** (Comparison of spectrophotometric and visual titration for the determination of fluorine. D e a n John A., B u e h l e r Mary H., H a r d i n L. J.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, **40**, № 3, 949—958 (англ.)

Приведены результаты сравнения спектрофотометрич. (при 540 мμ) и визуального методов титрования F^- р-ром $Th(NO_3)_4$ в присутствии ализарина S. Данные, полученные указанными методами при определении F в различных продуктах (в люцерне, костях, зерне, моче), удовлетворительно совпадают, но спектрофотометрич. метод дает небольшую систематич. отрицательную ошибку. Визуальное титрование имеет, кроме того, преимущество в быстроте. Р. Моторкина

17597. **Микроопределение элементарного фтора. П е р е г у д Е. А., Б о й к и н а Б. С.** Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 4, 513—515 (рез. англ.)

Описаны 2 метода определения F_2, основанные на окислительных свойствах F_2. При экспресс-методе используются р-ции вытеснения фтором Br_2 из KBr и взаимодействия Br_2 с флуоресцеином с образованием эозина при протягивании содержащего F_2 воздуха через индикаторную трубку с силикагелем, пропитанным флуоресцеином, KBr и K_2CO_3 (Тр. физ. хим. лаборатории Всес. н.-и. ин-та охраны труда в Ленинграде, 1951, 101). Чувствительность метода 0,34 γ/*л* F_2. При колориметрич. методе используется свойство F_2 обесцвечивать подкисленный р-р метилового красного в присутствии KBr при протягивании через этот р-р содержащего F_2 воздуха. Чувствительность метода 0,35 γ F_2 в 2 *мл* воздуха. Описаны качеств. р-ции F_2 со многими окисляющимися органич. реактивами. Р. М.

17598. **Ацидиметрическое определение фтора после предварительного ионного обмена. Применение к анализу фторида алюминия, криолита и плавикового шпата. Ш е х и н** (Acidimetric determination of fluorine after ion exchange. S h e h y n H e n r i), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1466—1470 (англ.)

При определении F в AlF_3, Na_3AlF_6 или в CaF_2 навески этих в-в сплавляют в Pt-тигле со смесью Na_2CO_3, K_2CO_3 и тонкоизмельченным и прокаленным SiO_2. При этом образуются нерастворимые карбонаты и силикаты Al и Ca; при выщелачивании плава водой в р-р переходят только NaF и KF с избытком соды и поташа. К аликвотной порции водн. вытяжки добавляют катионит амберлит IR-120 в H-форме в кол-ве, достаточном для разложения карбонатов, перемешивают до удаления CO_2 и фильтруют через колонку с таким же катионитом. Фильтрат, содержащий свободную HF, вместе с промывными водами собирают в полиэтиленовый стакан, переносят эрленмейеровскую колбу из боросиликатного стекла и кипятят (для удаления CO_2) с обратным холодильником, добавив подконец р-р $CaCl_2$. Выделившуюся таким образом HCl титруют обычным способом с использованием бромкрезолового пурпурного в качестве индикатора. В присутствии SO_4^{2-} во избежание восстановления до S^{2-} сплавление ведут в электропечи с добавкой к плаву супероксоля. В. Анохин

17599. **V. Кондуктометрическое определение активного хлора прямым титрованием тиосульфатом натрия. Ч а у ш е с к у** (V. Dozarea conductometrică a clorului activ prin titrare directă cu tiosulfat de sodiu. C e a u ş e s c u D.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, **3**, № 3-4, 91—94 (рум.; рез. русск., франц.)

Кривая кондуктометрич. титрования свободного Cl в хлорной воде (∼77 *г/л* Cl и 22 *г/л* HCl) 0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ имеет четкий перегиб в точке эквивалентности. Электропроводность при титровании вначале увеличивается в связи с образованием свободных HCl и H_2SO_4, затем уменьшается вследствие разложения избытка $Na_2S_2O_3$. Полученные результаты сравнены с данными титрования с внешним индикатором (фильтровальная бумага, пропитанная р-ром крахмала и KJ) и данными йодометрич. титрования Cl. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 17562. Б. Маноле

17600. **Определение хлора в жидком броме. Н е б б и я, П а г а н и** (La determinazione del cloro nel bromo liquido. N e b b i a L u i s a, P a g a n i B a s i l i o), Chimica e industria, 1957, **39**, № 8, 663—664 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Свободный Cl_2, присутствующий в жидком Br_2, переводят действием KBr в KCl, основную массу Br_2 удаляют экстрагированием, а остаток Br_2 связывают диизобутиленом (**I**) и ионы Cl^- титруют по методу Флашка. 10—50 *г* пробы взбалтывают в течение 10—20 мин. в делительной воронке с 100 *мл* воды и 1 *г* KBr, а затем экстрагируют 3—4 раза по 50 *мл* петр. эфира (**II**). К бесцветному р-ру прибавляют 1 *г* $KBrO_3$, 10—20 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), взбалтывают, через 10 мин. прибавляют 10 *мл* **I**, 50 *мл* **II**, снова взбалтывают и через 3—5 мин. отделяют верхний слой. Из водн. слоя удаляют оставшиеся следы **I** и бромпроизводного **I** экстрагированием с помощью 50 *мл* **II**, прибавляют 5 *мл* HNO_3 (1 : 1) и избыток 0,1 н. $AgNO_3$. Осадок AgCl отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают водой, растворяют в 15 *мл* конц. NH_4OH, прибавляют 500 *мл* воды, 1—2 *г* $K_2Ni(CN)_4$ и небольшое кол-во индикатора (смесь 1 *г* мурексида с 99 *г* NaCl) и титруют 0,1 н. р-ром динатриевой соли этилено-*бис*-иминодиуксусной к-ты. Продолжительность определения 1 час. При 30—50 *г* пробы можно определить 0,005% Cl. Н. Туркевич

17601. **Применение амперометрического метода с резкой конечной точкой при определении йодата калия**

с использованием солей двухвалентной ртути. Бапат, Шарма (Application of amperometric dead stop end point to iodate procedures in presence of mercuric mercury. Bapat M. G., Sharma B.), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 4, 258—261 (англ.)

Установлено, что для титрования KJO_3 в качестве стандартных в-в пригодны As_2O_3 и $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Для связывания образующихся ионов J^- прибавляют $HgCl_2$, что значительно ускоряет процесс восстановления KJO_3. К 10—25 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 25—50 *мл* насыщ. р-ра $HgCl_2$, конц. HCl (до кислотности 1—1,5 н.) и титруют 0,1 н. р-ром As_2O_3 по методу с резкой конечной точкой. Применение $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ вместо As_2O_3 при титровании KJO_3 не влияет на точность результатов (ошибка < 0,7%). Описано также определение тиосульфатов, роданидов и тиомочевины с помощью KJO_3. В этом случае к анализируемому р-ру прибавляют 25—50 *мл* насыщ. р-ра $HgCl_2$, конц. HCl (до кислотности 1—1,5 н.) и известное кол-во р-ра KJO_3, перемешивают и избыток KJO_3 оттитровывают 0,1 н. р-ром As_2O_3 или $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, как указано выше.

А. Немодрук

17602. Определение некоторых неорганических перекисных и надперекисных соединений по скоростям реакций. Коэн, Маргрейв (Reaction rates in the analytical determination of some inorganic peroxides and superoxides. Cohen Sheldon H., Margrave John L.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1462—1463 (англ.)

Описан метод определения примесей надперекисных соединений в некоторых перекисях (Na_2O_2, Li_2O_2, SrO_2, BaO_2) по скорости выделения O_2 при растворении анализируемых образцов в воде. 0,1—0,5 *г* анализируемого образца быстро смешивают с водой и измеряют объем выделяющегося O_2 через определенные промежутки времени при помощи газовой бюретки, градуированной с точностью 0,05 *мл*. Метод применим при анализе многих перекисей. При определении NaO_2 в желтой форме Na_2O_2 получен результат, не соответствующий действительности (6% NaO_2).

Р. Моторкина

17603. Разделение некоторых постоянных газов на силикагеле методом газовой хроматографии при пониженной температуре. Шульчевский, Хигути (Gas chromatographic separation of some permanent gases on silica gel at reduced temperatures. Szulczewski Dale H., Higuchi Takeru), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1541—1543 (англ.)

Микроколичества O_2, N_2 NO, CO, CO_2 и N_2O (по 0,1—0,2 *мл*) с успехом разделяют хроматографированием в токе He, служившего газом-носителем, на колонке с силикагелем при т-ре смеси сухого льда с ацетоном. Применяют 2-*м* спиральную колонку (диам. 6 *мм*) из боросиликатного стекла, заполненную силикагелем (60 меш.). Перед хроматографированием колонку сначала прогревают в пламени газовой горелкой до появления характерной окраски Na, а затем присоединяют к аппарату и устанавливают непрерывный ток He, после чего колонку помещают в охлаждающую смесь. Пробу анализируемого газа вводят с помощью медицинского микрошприца через резиновую пробку. Выходящие фракции газа анализируют по изменению теплопроводности с помощью термодетектора и мостиковой схемы.

В. Анохин

17604. Изотопический спектральный анализ свинца фотоэлектрическим методом. Жиглинский А. Г. Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 1, 9—15

Исследована связь между конц-ией изотопа и интенсивности (И) компонентов сверхтонкой структуры (СТС). 0,5—2 *мг* PbJ_2 помещают в полый Fe-катод, заполненный аргоном. Монохроматором выделяют линию Pb 4058А, свет направляют на эталон Фабри — Перо с многослойными диэлектрич. зеркалами и регистрируют фотометром с фотоумножителем ФЭУ-17, охлаждаемым жидким воздухом (РЖХим, 1957, 27312). Pb выделяют из породы восстановлением H_2 и переводят в PbJ_2. Эталон Фабри — Перо толщиной 15 *мм* разрешает компоненты СТС 204, 206+207b, 207c, 208+ +207a, при этом фон составляет ~4% от суммарной И. Компонента 204 имеет И⩽1,5% от общего излучения и поэтому не измеряется. Применяют приближенный метод нахождения И СТС. Через минимумы интерференционной картины проводят линию и предполагают, что компонента 207c разрешена полностью. За меру И принимают высоты пиков на рентгенограмме (*x*, *y* и *z*), отсчитанные от проведенной линии. Каждая из И равна: $I = (1 - k_0 - p_0)\ I$ (макс.), где I — величина И, k_0 — отношение И рассеянного света к И компоненты СТС в максимуме, p_0 — отношение И в минимуме контура линии Pb 4058А, рисуемой эталоном Фабри — Перо, к И в максимуме. Компоненты СТС частично налагаются друг на друга, а компонента 207c фактически разрешена не полностью. Описана техника внесения поправок в величины И, обусловленных этими двумя обстоятельствами. Ошибка в определении изотопич. состава ~10%. С целью уменьшения ошибки проведена градуировка прибора по трем образцам Pb известного состава и даны ур-ния для внесения поправки на неполное разрешение линий СТС. Ошибка анализа около ±4% при содержании изотопа в пробе 10—100%. При охлаждении полого катода жидким воздухом возможно определение до 1% Pb_{204} с ошибкой ±20%. Продолжительность анализа 2 часа, хим. обогащение 8 час. Г. К.

17605. Идентификация продуктов расщепления урана методом хроматографии на бумаге. Гётте, Петце (Identifizierung von Uran-Spaltprodukten durch Papierchromatographie. Götte H., Pätze Doris), Angew. Chem., 1957, 69, № 18-19, 608—614 (нем.)

Образцы облученных в ядерном реакторе в течение 6 дней — 3 месяцевураната аммония или окиси U растворяют в HCl и после добавки небольших кол-в солей неактивных Cu^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+} и Zr^{4+} производят осаждение сероводородом. Остающиеся в р-ре элементы (Ba, La, Sr, Y, Ce, Zr и Nb) образуют группу I; элементы, соосажденные с CuS, образуют группу IIа (осаждаемые аммиаком Te, Sb и Sn) и группу IIб (неосаждаемые аммиаком Ag, Rh, Pd, Mo и Cd). Ru^{106} распределяется по всем группам; во избежание последующих затруднений в группе I Ru^{106} осаждают с помощью металлич. Zn, в группе II — отгоняют в форме RuO_4. Элементы группы I и присутствующие с ними Zn и U разделяют хроматографированием на бумаге в восходящем потоке смесью 40% 2 н. HCl, 30% CH_3OH и 30% C_2H_5OH. Зоны разделенных Zn, U и редкоземельных элементов идентифицируют ализарином, а с помощью регистрирующего счетчика снимают кривую распределения β-радиоактивности вдоль бумажной хроматограммы (через узкую щель в Pb-экране для отфильтровывания боковых γ-лучей). Элементы группы IIа после повторного переосаждения в присутствии неактивных изотопов группы I, растворения в HNO_3 или в смеси HCl + Br_2 и осаждения группы IIб аммиаком разделяют хроматографически тем же р-рителем, причем каждый элемент образует 2 и более зон соответственно степеням окисления. Элементы группы IIб хроматографируют смесью 30% C_2H_5OH, 30% C_4H_9OH и 40% 5 н. HCl. Полученные зоны идентифицируют по периодам полураспада. Для более тонкого разделения элементов всех групп производят дополнительное хроматографирование со смесями 40% CH_3OH, 40% C_2H_5OH и 20% 2 н. HCl. Приведены значения R_f для элементов всех групп при хроматографировании различными р-рителями и таблица активных и неактивных изотопов — продуктов расщепления U.

В. Анохин

17606. Рентгеновская теневая микроскопия как метод анализа. Ямагути (X-ray shadow microscopy as an aid for the analyst. Yamaguchi Shigeto), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1387 (англ.)

Рентгеновская теневая микроскопия применена для предварительного открытия U и Th в распыленных образцах. С помощью рентгеновского микроскопа (РЖХим, 1954, 29358) получены фотографии образцов, содержащих 3% U_3O_8 или 50% ThO_2, на которых темные частицы U_3O_8 и ThO_2 легко отличимы от полупрозрачных частиц Fe_2O_3 и SiO_2. Л. Смирнов

17607. Применение простых приборов для одновременного определения некоторых радиоактивных элементов. Кол, Натер, Гинн (Simple instrumentation determines several simultaneous radioactivities. Kohl J., Nather R. E., Guinn V. P.), Nucleonics, 1956, **14**, № 10, 50—53 (англ.)

Описано применение ступенчатого одноканального анализатора и анализатора с пятью окошками для определения K, Th и U в пробах из нефтяных скважин, известняке, песчанике и для изучения процессов получения и старения катализаторов крекинга, меченных Ce^{144}/Pr^{144}, Cr^{51} и Sc^{46}. Приведены схемы приборов и полученные результаты. Т. Леви

17608. Полярографический анализ железных руд. Борлера (Analisi polarografica dei minerali di ferro. Borlera Maria Lucco), Ricerca scient., 1957, **27**, № 5, 1492—1499 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан быстрый метод определения Cu, Mn, Pb, As, S и Zn в Fe-рудах. При определении Cu, Pb и Zn в присутствии As и SO_4^{2-} 0,5—1 *г* пробы кипятят 15 мин. со смесью 2 *мл* HBr, 0,3 *г* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и 10 *мл* конц. HCl (удаление $AsCl_3$), прибавляют 15—20 *мл* конц. HNO_3 и выпаривают до сиропообразного состояния. Остаток обрабатывают 2 раза по 5 *мл* конц. HCl (для удаления SiO_2), прибавляют 3 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, нагревают 15 мин. при 60—70° (для восстановления Fe^{3+}), прибавляют 3,75 *г* KCl, 1 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, разбавляют водой до 50 *мл*, фильтруют и полярографируют. При определении As и S в колбу для перегонки помещают 1—5 *г* пробы (~ 20 γAs), 100 *мл* HCl (1 : 1), 5 *мл* 15%-ного р-ра KJ, 1 *мл* 40%-ного р-ра $SnCl_2$ в конц. HCl и 15—20 *г* гранулированного Zn, смесь выдерживают на холоду 10—15 мин., кипятят ~ 15 мин. до полного удаления H_2S и AsH_3, которые поглощают в 50 *мл* р-ра $(CH_3COO)_2Cd$ (25 *г* $(CH_3COO)_2$ Cd в 10%-ном р-ре CH_3COOH) и в 2,5 *мл* 1,5%-ного р-ра $HgCl_2 \cdot H_2S$ в р-ре $(CH_3COO)_2Cd$ определяют обычным йодометрич. титрованием или весовым методом с переводом CdS в CuS и CuO. Р-р $HgCl_2$ с поглощенным AsH_3 кипятят 5—10 мин., прибавляют 0,5 *мл* 0,2%-ного спирт. р-ра бромтимолового синего, 1 *мл* 40%-ного $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ и каплями NH_4OH до pH ~ 6 (желто-зеленое окрашивание), нагревают 1 час до прекращения выделения N_2, прибавляют 12,5 *мл* 2 н. H_2SO_4, 2,5 *мл* 0,1 *М* р-ра комплексона III, 1,8 *г* KCl, воду до 25 *мл* и полярографируют. При определении Mn 0,2 *г* пробы обрабатывают 10 *мл* конц. HCl и несколькими каплями HNO_3 и р-р упаривают до сиропообразного состояния. Остаток переносят с помощью 20—30 *мл* воды в мерную колбу емк. 100 *мл* без фильтрования, прибавляют небольшой избыток суспензии $BaCO_3$ (250 *г/л*) (осаждение Fe и Cr), 2 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины (или 1%-ного р-ра фуксина), разбавляют водой до метки, фильтруют и полярографируют. Н. Туркевич

17609. Совместное определение железа и вольфрама спектрофотометрическим методом. Ларумбе (Valoracion conjunta de hierro y wolframio por metodo absorciometrico. Larumbe Fernando Hector), An. Asoc. quím. argent., 1957, 45, № 1, 52—58 (исп.; рез. англ.)

Описан метод совместного определения Fe и W, основанный на измерении светопоглощения солянокислых р-ров пробы в присутствии $K_4Fe(CN)_6$ при 337 и 715 *мμ*. Пробу минерала переводят в р-р общеизвестными методами, фильтруют и фильтрат разбавляют водой до определенного объема. К аликвотной порции фильтрата прибавляют $SnCl_2$, насыщ. р-р NH_4SCN, HCl и экстрагируют W этилацетатом (I). Одновременно в I переходит Fe в кол-ве до 0,02 *мг/мл*. К экстракту прибавляют 1,5 *мл* воды и нагревают до полного удаления I. Остаток взбалтывают 10 сек. с 4 каплями 10%-ного р-ра $K_4Fe(CN)_6$ и 1 каплей конц. HCl, прибавляют 1 каплю насыщ. р-ра $K_2S_2O_8$ (для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}) и разбавляют водой до 10 *мл*. Конц-ии Fe и W вычисляют по ур-ниям: $C_{Fe} = A'K_{Fe}$ и $C_W = A''K_W - A'K_{Fe}K_W$, где A' и A'' — оптич. плотность анализируемого р-ра при 715 и 337 *мμ* соответственно; K_{Fe} — коэф. экстинкции для Fe при 337 *мμ* (соответствующий коэф. экстинкции для Fe при 715 *мμ* равен 1); K_W — коэф. экстинкции для W при 715 *мμ* (соответствующий коэф. экстинкции для W при 337 *мμ* равен 0). Погрешность определения ± ±1,0% W (для 500—900 γ *W*) и ± 1,1% Fe (для 10—40 γFe). Н. Туркевич

17610. К спектральному определению железа, титана, кальция и магния в глинах и шамотах. Дюмекке, Вигман (Beitrag zur spektroskopischen Bestimmung von Eisen, Titan, Kalzium und Magnesium in Tonen und Schamotten. Dümecke Gerhard, Wiegmann Joachim), Silikattechnik, 1957, 8, № 8, 324—328 (нем.; рез. русск., англ.)

Анализируемую пробу обжигают при 960°, просеивают, смешивают с порошком Ag в соотношении 1 : 5 и прессуют под давл. 4000 *кг/см²* в таблетки размером 1,5 × 3 × 29 *мм*. Ag, получаемый из отработанного фотофиксажа, практически не расходуется, так как его восстанавливают из употребленных таблеток. Спектры возбуждают высоковольтным искровым генератором при емк. 900 *пф* и индукции 0,0 *гн*; искровой промежуток 2 *мм*, предварительный обжиг 6 мин., продолжительность экспозиции 2 мин. Спектры фотографируют на среднем спектрографе с шириной щели 15 μ, промежуточным изображением и 3-ступенчатым ослабителем при 10, 100 и 50% пропускаемости. Эталоны, содержащие (в %) 0,60—4,93 Fe_2O_3, 0,29—1,09 TiO_2, 0,17—2,44 CaO и 0,23—3,63 MgO, готовят из анализированных глин и их смесей. Градуировочные графики, построенные в координатах ΔS, $\lg C$, прямолинейны. Для Ti наблюдается изгиб в области малых конц-ий. Аналитич. линии (в А): Mg 2790,7— — Ag 2743,9, Fe 2750,14 — Ag 2721,7, Ca (конц-ия >1%) 3158,8 — фон, Ca (конц-ия < 1%) 3968,5 — фон, Ti 3361,2 — фон. Получены результаты, хорошо совпадающие с данными хим. анализа. Ошибка определения ±5%. Продолжительность анализа 8 час. Т. Гуревич

17611. Полярографическое определение окисей алюминия, железа и титана в алюмосиликатных материалах. Ермалаева Е. В., Коробка Л. А., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и ин-т огнеупоров, 1957, 2, 84—89

Описан метод прямого полярографич. определения Al, Fe и Ti в алюмосиликатах (шамотах, глинах и каолинах). 0,2 *г* пробы нагревают с HF + H_2SO_4 (удаление SiF_4), остаток сплавляют с $NaHSO_4$ или $KHSO_4$, плав обрабатывают при нагревании конц. соляной к-той и осаждают полуторные окислы аммиаком. Осадок промывают, растворяют в HCl и отбирают 40, 20 и 20 *мл* полученного р-ра для определения Al, Fe

и Ti соответственно. Ti полярографируют из р-ра тратратного комплекса с pH 1,2—1,3 при 0,9 *в*, Fe — из р-ра цитратного комплекса с pH 9—9,6 при 0,1 *в* (pH устанавливают по тропеолину 00, который одновременно служит также для подавления максимумов), Al — на фоне KCl или NaCl при pH 3,5—3,8 и 1,75 *в* в отсутствие комплексообразующих реактивов. Максим. ошибка определения (в абс. %): Al_2O_3 0,67, Fe_2O_3 0,27 и TiO_2 0,25. Р. Моторкина

17612. Определение марганца и хрома в стали с кобальто-медно-никелевым катализатором. Ганзбург Г. М., Длугач Р. Е., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 4, 533—536; Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, **4**, 82—88. Выступления, 89—92

Описан метод фотометрич. титрования Mn (р-ром $Na_2S_2O_3$ или арсенита Na) и Cr (р-ром соли Мора) в присутствии кобальто-медно-никелевого катализатора (0,25% $CoSO_4$, 0,4% $NiSO_4$ и 1% $CuSO_4$ в 100 *мл* р-ра) вместо обычно применяемого $AgNO_3$. Спектрофотометрически изучен (при 430—710 *мμ*) р-р высокохромистой стали, окисленной в присутствии указанного катализатора. Установлено, что титрование возможно как с использованием стеклянного, так и жидкостного светофильтра (смесь 30 *мл* 0,07 н. $CuCl_2$ и 10 *мл* конц. HCl). Метод применен к анализу большого числа образцов сталей. 0,2 *г* стали растворяют в 40 *мл* H_2SO_4 (1 : 3), добавляют несколько капель HNO_3, кипятят, прибавляют 100 *мл* предварительно нагретого р-ра катализатора, нагревают до кипения, добавляют небольшими порциями 40 *мл* 25%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$, кипятят, охлаждают, разбавляют до 200 *мл*, отбирают аликвотную порцию 50 *мл* и титруют до достижения постоянного значения оптич. плотности. Средняя квадратичная ошибка определений Cr 0,013%, Mn 0,0037%. Р. Моторкина

17613. Определение содержания кислорода и водорода в титане методом вакуум-плавления. Захаров Е. Л., Бюл. цветн. металлургии, 1957, № 14, 27—33

Описано устройство аппаратуры для определения O_2 и H_2 в металлич. Ti методом вакуум-плавления. Установлено, что для теплоизоляции наиболее эффективно применение графитового порошка зернением 0,074 *мм* (при этом генератор ГЛ-30 мощностью 25 *квт* может быть заменен генератором мощностью 8—10 *квт*). При анализе Ti с использованием железной ванны с добавкой и без добавки Sn и использованием железного утяжелителя для образцов получены невоспроизводимые результаты вследствие всплывания и испарения Ti. Доказана необходимость применения угольных гильз (высота 10 *мм*, наружный диам. 5 и внутренний диам. 3,5 *мм*, вес 0,3—0,4 *г*); относительная ошибка определения O_2 в этом случае составляет ±1%, H_2 5—10%. Р. Моторкина

17614. Быстрый метод разделения и определения висмута и свинца. Дик, Михай (O metodă rapidă pentru separarea şi dozarea bismutului şi plumbului. Dick I., Mihai Fr.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, **3**, № 1-2, 73—80 (рум.; рез. русск., франц.)

Bi^{3+} отделяют от Pb^{2+} при помощи галловой к-ты и определяют в форме $C_7O_8H_9Bi$; в фильтрате Pb^{2+} осаждают сероводородом и взвешивают в форме PbS. Анализируемую пробу растворяют в 1—1,5 *мл* HNO_3 (1 : 1), разбавляют водой (120—150 *мл*), нагревают до кипения и прибавляют при постоянном перемешивании 15—20 *мл* 2%-ного р-ра галловой к-ты. Образующийся желтый осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель № 4, промывают сначала горячей водой (80—100 *мл*), а затем спиртом (5—6 раз по 2—3 *мл*) и эфиром (5—6 раз по 2—3 *мл*), высушивают в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Фактор пересчета на Bi 0,48596. Фильтрат и промывные воды после отделения Bi подкисляют 10 *мл* HNO_3 (1 : 1) и в течение 5 мин. пропускают ток H_2S (1—2 пузырька в 1 сек.). Осадок PbS отфильтровывают через тигель № 4, промывают холодной водой, спиртом и эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Продолжительность определения Bi и Pb $\leqslant$1 часа; точность хорошая. Метод пригоден для определения Bi и Pb в сплавах Вуда, Розе и Липовича. 0,5—1 *г* сплава растворяют в 6 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,5) и 3 *мл* воды, разбавляют горячей водой до 50 *мл* и отделяют Sn в форме метаоловянной к-ты многократным осаждением (для извлечения адсорбированного Bi). В фильтрате и промывных водах определяют Bi и Pb, как описано выше. Б. Маноле

17615. Количественное спектрохимическое определение примесей в двойных латунях. Филимонов Л. Н., Эссен А. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та по обработке цветн. мет., 1957, вып. 16, 127—148

Для повышения чувствительности анализа спектр возбуждают при действии дуги постоянного тока (5,8а) на небольшое кол-во пробы в виде окислов при затрудненном отводе тепла. Металл растворяют при слабом нагревании в HNO_3 (1 : 1), р-р выпаривают и остаток прокаливают при 600°. Окислы растирают и спрессовывают в таблетки диам. 6 *мм* при общем давл. 1500 *кг*. Эталоны готовят из Cu, Zn, Fe, Pb, Bi, As_2O_3, Sb_2O_4 и SnO_2, обрабатывают, как описано выше, и прессуют в таблетки. Верхний Cu-электрод и нижний графитовый (диам. 10 *мм*) с лункой помещают в водоохлаждаемые зажимы. Сначала пробу включают катодом, расплавляют дугой в течение 120 сек. и при экспозиции 80 сек. получают спектры для определения Fe, Pb и Sn. При перемене полярности и при обжиге и экспозиции по 60 сек. снимают спектры As, Bi и Sb. Спектрограф средний, щель 20 μ, освещение безлинзовое. В часть кассеты, соответствующую области длин волн 2700 А, помещают пластинки «спектральные, тип III», в длинноволновую часть кассеты — пластинки «тип I». Фон доводят до нормальной величины и учитывают. Градуировочные графики строят в координатах $\lg I_л / I_ф \lg C$ по линиям (в А) Fe 2936,905, Pb 2873,3, Bi 2897,9, Sb 2598,06, As 2349,8 и Sn 2839,9. Определяемые конц-ии колеблятся от 0,001—0,005 до 0,03—0,20%. Спец. опытами установлено, что при возбуждении спектров не из расплава окислов, а при включении массивной металл. пробы в качестве электрода, чувствительность определений уменьшается и выходит за пределы требуемых норм. Изучено влияние Si и Zn на точность анализа. Средняя квадратич. ошибка определения ~15%. Г. Кибисов

17616. Спектральный анализ антифрикционных сплавов. Сампедро-Пиньейро, Асенси-Альварес-Аренас (Valoración espectroquímica de aleaciones de antifricción. Sampedro Piñeiro A., Asensi Álvarez-Arenas E.), Rev. cienc. apl., 1957, **11**, № 3, 193—203 (исп.)

Описан спектральный метод определения Sn, Sb и Cu в антифрикционных сплавах Sn и Pb. Спектры фотографируют на спектрографе Хильгера (тип Е-1) системы Литтрова. Искровой разряд возбуждают от генератора Фойсснера емк. 1,3 *пф* и индуктивностью 0,08 *мгн*. Контрэлектрод диам. 5 *мм* сделан из чистого Ni. Время обжига 5 сек., экспозиции 30 сек., рабочий промежуток 2 *мм*. Используют градуировочные графики, построенные по аналитич. линиям (в А): Ni 3037,9 — Sb 3029,8, Ni 2943,9 — Sb 3029,8, Ni 3243,05 — Sb 3267,5 для определения Sb в сплавах Sn-Pb, Pb-Sn-Sb и Sn-Sb-Cu; Sn 3034,1 — Sb 3267,5, Sn 3330,6 — Sb

3267,5 для определения Sb в сплавах Sn-Sb и Sn-Sb-Cu; Pb 2833,06 — Sb 3029,8, Pb 2628,2 — Sb 3029,8, Pb 2833,06 — Sb 3267,5 и Pb 3220,5 — Sb 3267,5 для определения Sb в сплавах Pb-Sn-Sb; Ni 3037,9 — Sn 3034,1 и Ni 3315,6 — Sn 3330,6 для определения Sn в сплавах Sb-Sn, Pb-Sb-Sn, Pb-Sb-Sn-Cu; Sb 3029,8 — Sn 3034,1 и Sb 3383,1 — Sn 3330,6 для определения Sn в сплавах Sb-Sn; Pb 2628,2 — Sn3034,1, Pb 3220,5 — Sn 3034,1 и Pb 2833,06 — Sn 3034,5 для определения Sn в сплавах Pb-Sb-Sn и Pb-Sb-Sn-Cu; Ni 2943,9 — Cu 2961,1 и Ni 2821,2 — Cu 2824,3 для определения Cu в сплавах Sn-Sb-Cu; Sn 3034,1 — Cu 2961,1 и Sn 2850,6 — Cu 2824,3 для определения Cu в сплавах Sn-Sb-Cu. Ошибка определения Sb равна от ±2,9 до ±2,4% при конц-ии 4,94—14,07%, для Cu от ±4 до ±1,3% при конц-ии 1,84—5,76%, для Sn от ±5,0 до ±3,0% при конц-ии 9,35—20,01%. Исследовано также влияние других металлов на результаты анализа. Н. Туркевич

17617. **Определение степени загрязненности воздуха цветными металлами полярографическим методом. Звынкэ-Селеджану** (Determinarea impurificării atmosferei cu metale neferoase prin metoda polarografica. Zvîncă-Selegeanu E.), Igiena, 1957, 6, № 3, 235—239 (рум.)

Определение примесей Pb, Zn и других цветных металлов, находящихся в виде пыли или паров в воздухе вокруг предприятий, добывающих и перерабатывающих свинец, осуществляют одновременным полярографированием на фоне 20%-ного р-ра лимонной к-ты. Анализируемый воздух пропускают через 1%-ную HNO_3, содержащую 5 *мл* 6н. HCl, и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 5 *мл* 20%-ного р-ра лимонной к-ты, пропускают N_2 и полярографируют. Б. Маноле

17618. **Кондуктометрический метод определения жесткости воды комплексоном III. Пасовская Г. Б.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 523—525 (рез. англ.)

К 2—10 *мл* анализируемой воды в сосуде для кондуктометрич. титрования добавляют 50 *мл* дистил. воды, 0,5 *мл* аммиачного буферного р-ра с pH 10 (1 н. NH_4Cl и NH_4OH в соотношении 1: 5) и титруют кондуктометрически 0,1 *M* р-ром комплексона III. Титр комплексона III устанавливают предварительно кондуктометрически по стандартным р-рам смеси солей Ca и Mg. Описанный метод по точности не уступает другим методам и имеет преимущества перед ними в быстроте и возможности титрования в мутных и окрашенных средах. Р. Моторкина

17619. **Пламеннофотометрический анализ природных вод. Сообщение II. Определение калия. Валори, Савоини. Сообщение III. Определение кальция. Валори, Талентн, Савоини** (La fotometria di fiamma nell'analisi delle acque naturali. Nota II. Determinazione del potassio. Valori Piero Sovoini Franco. Nota III. Determinazione del Calcio. Valori Piero, Talenti Mario, Savoini Franco), Ricerca scient., 1957, 27, № 4, 1204—1215, № 6, 1901—1914 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

II. Определение K производят по линии K 7664 A на спектрофотометре Бекмана (модель DU) с горелкой и распылителем 9220. Спектр возбуждают в водородно-кислородном пламени при давлении O_2 0,7031 *кг/см*² и H_2 0,2812 *кг/см*². Изучено влияние основных компонентов природных вод (Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^-) при обычно наблюдаемых конц-ях как отдельно, так и в смеси при произвольных комбинациях. Na^+ при конц-ии 0,005—0,04% слабо увеличивает интенсивность (И) линии K при конц-ии K 0,002—0,01% и не влияет при конц-ии K $>$ 0,002%. Li понижает И линии K. Ca при конц-ии 0,005—0,04% не влияет. Mg (0,005—0,03%) дает слабое уменьшение излучения при конц-ии K 0,002%; при 0,001% K вызывает слабое увеличение И и при 0,02% K не оказывает влияния. Sr при конц-ии 0,0002—0,0004% дает небольшую отрицательную ошибку. Анионы SO_4^{2-}, Cl^- и HCO_3^- почти не влияют на И линии K. В случае одновременного присутствия многих анионов и катионов невозможно предвидеть величину изменения И линии K. Устранение влияния указанных ионов достигают добавкой к пробе буфера из насыщ. р-ров солей: NaCl, LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$, которые хранят в полиэтиленовых сосудах в присутствии осадка соли. Для приготовления эталонного р-ра к 10 *мл* р-ра KCl, содержащего 0,05% K, прибавляют 2 *мл* р-ра буфера (смешивают 20, 5, 25, 12 и 1 *мл* насыщ. р-ров NaCl, LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ и $SrCl_2$ соответственно и разбавляют бидистил. водой до 100 *мл*) и разбавляют до 25 *мл*. При определении K к 10 *мл* анализируемой воды прибавляют 2 *мл* р-ра буфера и разбавляют бидистил. водой до 25 *мл*. Для измерения фона служит р-р, не содержащий K, приготовленный разбавлением 2 *мл* р-ра буфера бидистил. водой до 25 *мл*. Измеренную И буфера и фона вычитают из общей И излучения пробы. Метод быстр, прост и дает хорошо воспроизводимые результаты. Е. Ш.

III. Определение Ca производят по линии Ca 4227 A по методике, в общих чертах сходной с соответствующей методикой определения K (см. сообщение II). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 76934. Г. Кибисов

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Н. А. Фукс*

17620. **Методы полярографического анализа органических соединений. I Исибаси, Нагаи** (無機ポーラログラフ分析法. I. 石橋雅義, 永井外代士), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 6, 7—11 (японск.)

Обзор.

17621. **Упрощенное определение соединений, содержащих C^{14}. Гётте, Крец, Бадденхаузен** (Vereinfachte Bestimmung ^{14}C-haltiger Verbindungen. Götte H., Kretz R., Baddenhausen Hildegard), Angew. Chem., 1957, 69, № 17, 561—562 (нем.)

Точно отвешенный образец (0,1—100 *мг*) органич. в-ва, меченного C^{14}, заворачивают в маленький беззольный фильтр или, если это р-р, накапывают его на фильтр или ватный шарик и высушивают. Затем помещают вместе с полоской чистой фильтровальной бумаги на Pt-сетку, укрепленную на конце Pt-проволоки, впаянной в пришлифованную пробку 500-*мл* конич. колбы. В колбу наливают 50 *мл* 1 н. NaOH и заполняют ее кислородом. Зажигают бумажную полоску и вставляют пробку в колбу так, чтобы ни Pt-сетка, ни бумага не соприкасались с р-ром NaOH. Во избежание выбрасывания пробки из-за возникающего в колбе избыточного давления ее привязывают к горлышку колбы. По окончании горения и некотором охлаждении р-р в колбе встряхивают для ускорения поглощения CO_2 в NaOH, осаждают в форме $BaCO_3$ обычным образом и измеряют активность осадка проточным метановым счетчиком. Метод пригоден и для радиохроматографии на бумаге; пятна вырезают и сжигают по описанному методу. А. Горюнов

17622. **Применение реакции сплавления с перекисью бензоила в органическом капельном анализе. Фейгль, Силва** (The use of fusion reactions with benzoyl peroxide in organic spot-test analysis. Feigl F. Silva E.), Analyst, 1957, 82, № 977, 582—586 (англ.)

Окислительное сплавление некоторых органич. соединений или их групп с перекисью бензоила (I) при 120—130° сопровождается образованием вполне опре-

деленных газообразных продуктов расщепления (ПР). Эти ПР позволяют производить идентификацию микрограммовых кол-в исследуемых в-в, сплавленных с миллиграммовыми кол-вами **I**, при использовании спец. техники капельного анализа, в которой газообразные ПР приводят во взаимодействие со специфич. реактивами, дающими цветные р-ции и растворенными в подвешенной капле соответствующего р-рителя. O-метил- и N-метилсоединения окисляются с образованием формальдегида (реактив для открытия — р-р хромотроповой к-ты в H_2SO_4, фиолетовая окраска); N-этил- и пропенил-соединения окисляются с образованием ацетальдегида (реактив для открытия — свежеприготовленный 20%-ный водн. р-р морфолина и 5%-ный водн. р-р $Na_2[FeNO(CN)_5]$, ярко-синяя окраска); алифатич. оксимы, алифатич. и ароматич. гидроксамовые к-ты окисляются с образованием HNO_2 (реактив для открытия — свежеприготовленная смесь равных объемов 1%-ных р-ров сульфаниловой к-ты и 1-нафтиламина в 30%-ной CH_3COOH, розовая окраска).

А. Горюнов

17623. Мокрое окисление органического вещества с помощью хлорной кислоты при возрастающих окислительных потенциалах и контролируемых температурах. Смит (Wet oxidation of organic matter employing perchloric acid at graded oxidation potentials and controlled temperatures. Smith G. Frederick), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 2, 175—185 (англ.; рез. франц., нем.)

Исходя из ступенчатого повышения т-р кипения р-ров $HClO_4$ (**I**) и окислительного потенциала (ОП) кипящих р-ров при возрастании их конц-ии, разработан новый вариант метода мокрого сжигания органич. в-ва с помощью **I**, в котором ОП **I** ступенчато повышается в течение процесса по мере того, как разрушаются более легко окисляющиеся компоненты смеси органич. в-в, причем величина ОП в каждой ступени контролируется по т-ре кипения р-ра. В новом варианте применяются конц-ии **I** 55—68%, вследствие чего не требуется предварительного кипячения р-ра с HNO_3 и значительно уменьшается опасность по сравнению с описанными ранее вариантами, в которых применяется 70—72,5%-ная **I**. Процесс проводят в спец. аппарате, снабженном обратным холодильником и сборником флегмы, допускающим периодич. удаление части сконденсировавшейся воды. Метод с наибольшим успехом применим для окисления целлюлозы, протеинов, сахаров и других органич. материалов с преобладающим содержанием упомянутых соединений. Извлечение определяемых элементов — количественное.

А. Горюнов

17624. Улучшенный метод микроаналитического определения углерода и водорода. Курихара (炭水素分析の迅速化について. 栗原文平), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 5, 546—548 (японск.; рез. англ.)

Благодаря увеличению объема и скорости воздуха, используемого при сжигании анализируемого органич. в-ва, достигается значительная экономия времени при выполнении анализа.

Н. Полянский

17625. Наблюдения при определении углерода и водорода. IV. О поглощении окиси азота. Сульфамат аммония. Мидзуками, Иэки, Морита. V. О поглощении окиси азота. Сульфат гидроксиламина. VI. Одновременное определение углерода, водорода и серы. Мидзуками, Иэки, Кондо (炭水素分に關する知 . 第 4 報. 窒素酸化物除去剤について.その1.スルファミン酸アンモン. 水上聰, 家城忠義,森田ノブ. 第5報 .窒素酸化物除去剤について. その2. ヒドロキシルアミン硫酸塩. 第 6 報. 炭素, 水素, 硫黄同時定量について. 水上聰, 家城忠義, 近藤博子), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac Soc. Japan, 1957, **77**, № 5, 552—554; 517—520; 520—523 (японск.; рез. англ.)

IV. В качестве поглотителя окислов азота рекомендуется сульфамат NH_4 (**I**), нанесенный на силикагель. 1,5 *г* поглотителя, содержащего 30% **I**, помещают между поглотительными трубками для воды и CO_2. **I** применен с удовлетворительными результатами для анализа 60 в-в, содержащих азот. Силикагель поглощает NO_2 и может быть использован для его определения.

V. Удовлетворительные результаты получены также с сульфатом гидроксиламина, нанесенным на силикагель. NO не поглощается этим сорбентом, но может быть окислена сорбированным на силикагеле кислородом до хорошо поглощающейся NO_2. На трубке с указанным поглотителем можно выполнить до 250 анализов.

VI. Предложено видоизменение ранее описанного метода (Stragand G. L., Safford H. W., Analyt. Chem., 1949, **21**, 625), заключающееся в замене металлич. Pt на CuO при каталитич. окислении S в анализируемом соединении до SO_3. Применяя в качестве поглотителя для SO_3 металлич. Ag, осуществляют одновременное определение S, C и H. Если S в анализируемом соединении легко окисляется, ее сжигание может производиться в токе воздуха. Сообщение III. см. РЖХим, 1957, 19668.

Н. Полянский

17626. Прямое определение кислорода в элементарном анализе органических веществ. Фор (Le dosage direct de l'oxygène dans l'analyse élémentaire des substances organiques. Fort Roland), Chim. analyt., 1957, **39**, № 9, 319—328; № 10, 366—374 (франц.)

Обзор развития методов Шютце и Унтерцаухера. Библ. 150 назв.

Д. Васкевич

17627. О прямом определении кислорода в органических веществах и углях. Синирамед, Манчи (Contributo alla determinazione diretta dell' ossigeno nelle sostanze organiche e nei carboni. Siniramed C., Manci C.), Riv. combust., 1957, **11**, № 6, 366—379 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Усовершенствованы аппаратура и метод прямого определения кислорода в органич. в-вах и углях, опубликованный ранее (Georgiadis C., J. usines gaz, 1952, **76**, 188). Улучшения приводят к повышению точности и воспроизводимости анализа. Для повышения надежности результатов авторы модифицировали глухой опыт. Для интервала 700—1500° К приведены данные о зависимости констант равновесия используемых в методе р-ций от т-ры. Приводятся результаты анализов индивидуальных органич. в-в и различных углей. Дана схема аппаратуры.

Д. Васкевич

17628. Меркуриметрический метод определения хлора и брома в органических соединениях. Глуховская Р. Д., Тр. Томского ун-та 1957, **145**, 77—82

Метод применим для определения галоида в ДДТ, гексахлоране, дихлорбензоле, гексахлорбензоле, трихлоранилине, трибромбензоле, дибромбензоле, бромкамфоре, хлороформе и CCl_4. 80—100 *мг* в-ва вместе с кусочками металлич. K, весом 250—300 *мг*, помещают в сухую пробирку бомбы, закрывают и нагревают на газовой горелке докрасна 15—20 мин. После охлаждения бомбу открывают, добавляют абс. спирт до полного растворения не вступившего в р-цию K и выливают спиртовый р-р галогенида в стакан, ополаскивая внутреннюю поверхность пробирки водой и протирая ее стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Полученный мутный р-р с частицами угля нейтрализуют 6 н. HNO_3 по фенолфталеину до обесцвечивания, отфильтровывают и доводят фильтрат до 100 *мл*. 10 *мл* р-ра подкисляют 3 каплями 0,5 н. HNO_3, кипятят 1—2 мин. для удаления CO_2, охлаждают, добавляют 3 капли 1%-ного спиртового р-ра дефенилкарбазона

и титруют р-ром $Hg(NO_3)_2$ до появления фиолетовой окраски. Метод определения более прост, занимает меньше времени и дает более точные результаты, чем метод Фольгарда. М. Пасманик

17629. Идентификация спиртов методами инфракрасной спектрометрии. Тарт (La diagnose des alcools par spectrométrie infra-rouge. Tarte P.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1957, **26**, № 1, 40—52 (франц.)

Изучены полосы поглощения, соответствующие частотам вал. кол. ν_{OH}, ν_{CO} и деф. кол. δ_{OH}. Исследование велось путем дейтерирования спиртов в группе OH. Несмотря на типичность частоты ν_{OH}, положение соответствующей полосы поглощения в случае длинных цепей не изучено с достаточной полнотой и вопрос об отнесении спирта к первичному, вторичному или третичному не может быть решен уверенно. Частота ν_{CO} очень чувствительна к изменениям структуры и ее идентификация затрудняется по мере усложнения углеродной цепи. Частота δ_{OH} расположена в области спектра с сильными взаимными наложениями полос и поэтому не имеет значения для анализа. Автор считает, что вопрос идентификации спиртов со сложными цепями по ИК-спектрам поглощения требует дальнейшего изучения. Т. Гуревич

17630. Периодатная реакция в фармацевтическом анализе. Аутерхофф, Ломан (Die Perjodatreaktion in der pharmazeutischen Analyse. Auterhoff H., Lohmann V.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1957, **97**, № 40, 904—905 (нем.)

Рассматривается несколько вариантов определения многоатомных спиртов на основе р-ции с HJO_4. 1. Йодометрическое определение вступившего в р-цию JO_4^- с использованием тиосульфата (в кислой среде) или арсенита (в нейтр.) просто, но мало точно. Во втором случае р-ция протекает медленнее, но определение проще. 2. Титрование образовавшейся муравьиной к-ты не дает удовлетворительных результатов. 3. Наиболее надежен колориметрич. метод определения образовавшегося HCHO с хромотроповой к-той, после отделения его дистилляцией. Ошибка ±2%. При работе следует применять твердый $NaJO_4$. Н. Чудинова

17631. Бисульфитный метод определения свободных и связанных альдегидов в перегнанных спиртах. Гаймон, Накагири (The bisulfite determination of free and combined aldehydes in distilled spirits. Guymon J. F., Nakagiri J. A.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, **40**, № 2, 561—575 (англ.)

Метод основан на связывании альдегида (А) бисульфитом (I) и оттитровывании избытка последнего йодом. Определяется общее содержание А и содержание свободного А; кол-во связанного А находят по разности. Для определения общего содержания А отгоняют спирт от экстрактивных в-в, растворенных в нем, дистиллят разбавляют до ~50%, прибавляют р-р метабисульфита K и фосфатный буферный р-р (pH 7,0—7,2), через 15 мин. подкисляют р-ром HCl, прибавляют р-р крахмала и йод до светло-голубой окраски (разрушение избытка I), прибавляют боратный буферный р-р до pH 8,8—9,5 и титруют освободившийся I 0,05 н. р-ром йода до того же голубого цвета р-ра. Содержание свободных А определяют таким же способом, но для предупреждения разрушения ацеталей перегонку ведут при pH ~4. Если анализируют спирты высшей очистки или р-ры, не нуждающиеся в перегонке, то для анализа берут ~50%-ный спирт и р-цию с I ведут в среде боратного буферного р-ра, как описано выше. Д. Васкевич

17632. Хроматографический метод определения этилена в каменноугольном газе. Туровская, Енджейчик (Chromatograficzna metoda oznaczania etylenu w gazie węglowym. Turowska Alicja, Jędrzejczyk Barbara), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, **31**, № 6, 229—233 (польск.)

Разработан хроматографич. метод определения этилена в каменноугольном газе. В качестве газа-носителя применен CO_2, очищенный от H_2S, HCl и влаги, но содержащий ~0,05% воздуха. Аппаратура состоит из вспомогательной (образование, очистка CO_2 и измерение его кол-ва) и главной частей (измерение кол-ва пробы, хроматографирование, измерение полученных фракций). Колонку длиной 180 и диам. 0,5 *см* наполняют 26 *г* «алюсила» (I) (вид цеолита, зерна 0,2—0,4 *мм*), высушенного при 300°. 4,15 *мл* исследуемого газа элюируют током CO_2 (40 *мл/мин*), причем объем составных частей газа измеряют в азотометре, наполненном 50%-ным р-ром KOH, в котором газ-носитель поглощается. H_2, CO, N_2, O_2 и CH_4 практически не поглощаются на I и в виде одной фракции проходят через колонку. Затем элюируются последовательно C_2H_6, C_2H_4 и C_2H_2. После прекращения выделения в азотометре пузырьков каждой фракции отсчитывают ее объем и время элюирования. Продолжительность метода 2,5 мин., погрешность определения C_2H_4 ±0,24%. Н. Туркевич

17633. Рефрактометрический метод количественного определения спиртовых растворов. I. Определение концентрации спирта в водно-спиртовых растворах. Рапапорт Л. И., Филенко А. Р., Аптечн. дело, 1957, 6, № 4, 21—26

Рефрактометрический метод применен для определения этанола (I) в водн. р-рах, содержащих < 50% I. Более крепкие р-ры предварительно разбавляют водой в 2 раза. При анализе камфарного спирта I определяют рефрактометрически после высаливания камфоры водой. Конц-ию камфоры находят по разности коэф. преломления р-ра до и после высаливания. В ментоловом спирте I определяют рефрактометрически, а ментол термонефелометрически: р-р разбавляют водой и нагревают на водяной бане до исчезновения мути, но не выше 65—68°; при охлаждении отмечают т-ру, при которой появляется опалесценция. Конц-ию ментола находят по номограмме. Н. Чудинова

17634. Количественное определение органических кислот методом распределительной хроматографии на бумаге. Усманов Х. У., Якубов А. М., Кучкарев А. Б., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 2, 3—9

Для смеси янтарной, лимонной, винной, молочной и яблочной к-т в р-рах низкой конц-ии разработан метод колич. хроматографич. определения компонентов. Хроматографирование производится в восходящем потоке; р-ритель — насыщ. водой *н*-бутиловый спирт с 5% муравьиной к-ты; зоны выявляются опрыскиванием 0,04%-ным спирт. р-ром бромкрезолового синего. Зоны компонентов вырезаются из бумаги и экстрагируются при кипячении с обратным холодильником бидистиллятом, после чего экстракт титруется едким баритом по фенолфталеину. Ошибки определения ⩽5—6% в сторону занижения. Абс. ошибка определения в чистых р-рах к-т систематична и составляет 0,015—0,080 *мг* за счет адсорбции этого кол-ва к-т бумагой, что подтверждается спец. опытами. В. Анохин

17635. Кондуктометрическое титрование уксусной кислоты и ее производных. Небе (Konduktometrische Titration von Essigsäure und ihren Derivaten. Nebe E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 1, 54—55 (нем.)

Анализ уксусной к-ты и ее производных основан на измерении сопротивления (С) при титровании 0,25 н. к-ты щелочью той же конц-ии. Для 0,25 н. чистых к-т установлены величины С (в *ом*) и pH, которые соответственно равны для трихлоруксусной к-ты 10,2 и 1,4; для дихлоруксусной 19,2 и 1,65; для монохлоруксусной

94 и 1,95; для уксусной 920 и 3,0; для аминоуксусной 32 000 и 5,6. Приведены кривые С к-т и их смесей, по которым можно определять содержание отдельных компонентов. А. Бугоркова

17636. Быстрое разделение летучих жирных кислот (C_2 — C_6) при повышенной температуре методом горизонтальной хроматографии на бумаге. Робертс, Буцек (Rapid procedure for separating C_2 to C_6 volatile fatty acids by horizontal paper chromatography at elevated temperature. Roberts Henry R., Bucek Wesley), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1447—1449 (англ.)

Описан метод разделения уксусной, пропионовой, масляной, валериановой и капроновой к-т в виде их солей с этиламином с помощью хроматографии на бумаге; элюент — насыщ. водой бутанол, время разделения 1 час., полоски бумаги ватман № 1 12 × 17 *см*, т-ра 50°. При погружении высушенной на воздухе хроматограммы в 0,2%-ный спирт. р-р хлорфенолового красного отдельные к-ты выявляются в виде резких розовых пятен на желтом фоне, устойчивых в течение месяца. Можно также применять р-ры бромфенолового синего (I) и нингидрина (II). В случае I получаются светло-синие пятна на желто-голубом фоне (пятна устойчивы длительное время; можно открыть до 0,25 γ каждой к-ты). При применении II смоченную р-ром красителя хроматограмму нагревают 10 мин. при 60° и оставляют в темноте на 24 часа; получаются розовые пятна на светло-синем фоне (II менее чувствителен, чем другие указанные реагенты). Метод можно использовать для колич. определения к-т (измерением поверхности пятен или интенсивности их окраски). В присутствии высших к-т (C_7 и выше) более резкое разделение капроновой и гептановой к-т наблюдается при нагревании хроматограмм до 60°. А. Зозуля

17637. Определение окиси этилена в атмосфере. Гейдж (The determination of ethylene oxide in the atmosphere. Gage J. C.), Analyst, 1957, **82**, № 977, 587—589 (англ.)

Метод основан на сорбции окиси этилена (I) силикагелем (II), окислении HJO_4 и колориметрич. определении полученного формальдегида. В стеклянную трубку диам. 6 и длиной 180 *мм* помещают небольшой тампон ваты, 2 *г* II 40—60 меш. и снова ватный тампон, трубку присоединяют к аспиратору и просасывают со скоростью 0,5 *л/мин* объем исследуемого воздуха, содержащий ⩽ 40 γ I. Затем погружают II из трубки в 10 *мл* воды (в пробирке со стеклянной пробкой), добавляют 1 *мл* 0,2 *М* р-ра HJO_4 и нагревают в кипящей водяной бане 40 мин. Затем добавляют 2 *мл* 0,5 *М* р-ра арсенита Na и 2 *мл* реактива (25 *мг* CH_3COONH_4, 3 *мл* лед. CH_3COOH и 0,2 *мл* дважды перегнанного ацетилацетона растворяют в воде и доливают до 100 *мл*), закрывают пробкой и нагревают 3 мин. Осветленный р-р над силикагелем декантируют и при появлении мути фильтруют. Содержание I определяют колориметрически при 412 *mμ*, пользуясь градуировочной кривой. Следы щелочи и к-ты в атмосфере не мешают определению. Недопустимо присутствие формальдегида или в-в, которые могут его образовать. М. Пасманик

17638. Микроаналитическое определение винной кислоты. Лутхардт, Поглоудек-Фабини (Zur mikroanalytischen Bestimmung der Weinsäure. Luthardt K., Pohloudek-Fabini R.), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, **96**, № 8-9, 453—457 (нем.)

Винную к-ту (I) можно определить двумя путями. При содержании ее 20—90 γ водн. р-р или водн. элюат (< 4 *мл*) после добавления 0,5 *мл* насыщ. на холоду р-ра метаванадата NH_4 доливают водой до 5 *мл*, точно через 10 мин. измеряют экстинкцию при толщине слоя 50 *мм* в фотометре с фильтром S 42. Фоном служит дистил. вода. Содержание I находят по заранее составленной рабочей кривой. По методу 2 (содержание I 20—100 γ) водн. р-р выпаривают досуха в вакууме, добавляют 2 *мл* свежеприготовленного 4%-ного р-ра *п*-диметиламинобензальдегида в безводн. уксусном ангидриде (II), 10 мин. поддерживают т-ру 140±2°, после охлаждения до комнатной т-ры (точно через 10 мин.) доливают II до 5 *мл* и определяют экстинкцию при толщине слоя 5 и 10 *мм* с фильтром S 53. Фоном служит дистил. вода. Содержание I также определяют по рабочей кривой. Точность определения ±4% для метода 1 и ±10% для метода 2. Р-ция не специфична и поэтому необходимо предварительное выделение I. При хроматографич. выделении рекомендуется применять предварительно промытую бумагу (при методе 1 промывают последовательно 2 н. CH_3COOH, дистил. водой, 1 н. р-ром NH_4OH, дистил. водой, органич. фазой) и проводить контрольный опыт с бумагой. Точность определения при этом 6%. М. П.

17639. Анализ полихлоридов — продуктов конденсации хлораля с 1,2-дихлорэтеном с помощью спектров комбинационного рассеяния. Харинг (Raman analysis of polychloro compounds from the condesation of chloral with 1,2-dichloroethene. Haring H. G.), Recueil tranv. chim., 1955, **74**, № 11, 1453—1461 (англ.)

На основе групповых аналитич. частот, найденных для хлоридов в работах Гердинга и Харинга (РЖХим, 1954, 35791; 1955, 51829), изучен состав продукта конденсации (I) хлораля с 1,2-дихлорэтеном и продукта разложения (II), 1,1,1,3,4,4-гексахлор-2-метоксибутана под действием $AlCl_3$. Из I вакуумной разгонкой выделено 3 фракции (Ф) следующего состава: 1) $CCl_3COCH{=}{=}CHCl$ (характерные частоты 1720, 1590, 417, 443, 3067 $см^{-1}$), Ф 2 и 3 близки по составу, Ф 3 в основном содержала $CHCl_2COCHClCHCl_2$ (частоты: 1755, 346, 1338, 1215, 1265, 3000, 2983 $см^{-1}$), во Ф 2 найдены следы 1,2,4,4-тетрахлорбутен-1-она-3 (318, 1567, 1724 $см^{-1}$) и α.β.γ,γ-тетрахлор-*н*-бутирилхлорида (308, 459, 480, 830, 1795 $см^{-1}$). Из II выделено 5 Ф. Ф 1 состояла из 1,4,4,4-тетрахлорбутен-1-она-3 и, возможно, продукта его окисления (частота 1780 $см^{-1}$), Ф 2 — из чистого 1,4,4,4-тетрахлорбутен-1-она-3, Ф 3 — промежуточная между 2 и 4, Ф 4 — смесь $CHCl_2CHClCHClCOCl$, $CHCl_2COCCl{=}{=}CHCl$ и $CHCl_2COCHCl_2CHCl_2$, Ф 5 содержала, вероятно, $CHCl_2CHClCHClCOCl$. Ю. Егоров

17640. Метаванадат натрия как реактив для титриметрического анализа. V. Определение органических производных гидразина, йодмонохлоридный метод. Сингх, Сахота (Sodium metavanadate as volumetric reagent. V. Determination of organic derivatives of hydrazine, iodine monochloride method. Singh Balwant, Sahota S. S.), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 3, 285—288 (англ.; рез. нем., франц.)

Разработано титриметрич. определение органич. производных гидразина (хлоргидрата семикарбазида, бензалазина, бензалсемикарбазона, хлоргидрата аминогуанидина, хлоралгидразина, *о*-окси-, *п*-метокси- и *о*-хлор-бензалсемикарбазона, а также этилметилкетонсемикарбазона) с помощью $NaVO_3$ (I) с применением JCl в качестве катализатора. Приведены ур-ния р-ции I с каждым из выше названных в-в, показывающие, что гидразиногруппа во всех случаях окисляется с помощью I до азота. К 0,02—0,12 *г* одного из выше перечисленных в-в прибавляют ~25 *мл* воды, 55 *мл* конц. HCl, 5 *мл* 0,02 *М* р-ра JCl, 5 *мл* $CHCl_3$ и титруют 0,1 *М* р-ром I до перехода фиолетовой окраски слоя $CHCl_3$ (обусловленной растворенным в нем J_2) в слабую светло-желтую. К концу титрования р-р I прибавляют по каплям, каждый раз энергично встряхивая. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 5150. А. Немодрук

17641. Колориметрическое микроопределение хлорпикрина в воздухе. Фурнье, Персон (Microdo-

sage colorimetrique de la chloropictrine dans l'air. Fournier R. M., Person M.), Chim. analyt., 1957, 39, № 7, 263—266 (франц.)

Предложены 2 метода колориметрич. определения хлорпикрина (I) в воздухе, основанные на р-ции I с димедоном (II) или флороглюцином (III) в присутствии органич. основания и KCN. А. Зараженный I воздух пропускают в 5 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OH$ (IV), т. кип. 124° (поглотитель), прибавляют 2 *мл* свежеприготовленного реактива (30 *мл* пиридина (V), т. кип. 114°, 70 *мл* CH_3OH, т. кип. 64—65°, свободного от ацетона, и 0,4 *г* KCN взбалтывают 0,5 часа, охлаждая лед. водой, фильтруют от KCN и прибавляют 0,8 *г* II) и нагревают 5 мин. в кипящей бане, охлаждают и измеряют в фотоэлектрич. колориметре с сине-зеленым фильтром ($\lambda = 490$ *мμ*). Прямую зависимости оптич. плотности от кол-ва I строят по стандартным р-рам (10—50 γ/*мл* I). Продолжительность определения 7 мин., чувствительность 0,4 γ/*мл* I. Б. Для оценки эффективности активированных углей зараженный воздух пропускают в смесь 4 *мл* реактива (50 *мл* V, 50 *мл* CH_3OH, 0,6 *г* KCN и 0,1 *г* III) с 1 *мл* IV. В присутствии I окраску наблюдают визуально; для колич. определения измеряют с зеленым фильтром (λ 535 *мμ*). Продолжительность 3 мин., чувствительность 2 γ/*мл* I (2,8 *мг* I на 1 $м^3$ воздуха). С. Кобрина

17642. Идентификация барбитуратов методом хроматографии на бумаге. Реливелд (Identificatie van barbitalen door middel van papierchromatografie. Relyveld P.), Pharmac. weekbl., 1957, 92, № 18, 621—629 (гол.; рез. англ.)

Для быстрой идентификации барбитуратов хроматографирование производится на фильтровальной бумаге ватман № 1 с применением в качестве р-рителя смеси хлороформа с водн. аммиаком (2 : 1) и с последующим вторичным проявлением хлороформом на бумаге, пропитанной цитратно-фосфатным буфером pH 8. На обеих стадиях применяется хроматографирование в нисходящем потоке. Разделенные зоны выявляются при УФ-освещении путем контактной печати на фотобумаге, после опрыскивания хроматограммы р-ром NaOH. Метод применен для идентификации компонентов смеси 11 производных барбитуровой кислоты. В. Анохин

17643. Хроматография на бумаге многоядерных ароматических соединений. Виланд, Крахт (Papierchromatographie von mehrkernigen Aromaten. Wieland Th., Kracht W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 5, 172—174 (нем.)

Для разделения смесей многоядерных ароматич. соединений применяют восходящую хроматографию на частично ацетилированной бумаге. Р-рителями служат смеси метанол-вода-эфир (4 : 1 : 4), метанол-вода-бензол (6 : 1 : 2) или метанол-вода-петр. эфир (20 : 1 : 5). Хроматографирование ведут 18—20 час.; хроматограмму исследуют в УФ-лучах ($\lambda = 254$ *мμ*). Нефлуоресцирующие соединения находят по абсорбции этих лучей после обработки хроматограммы 2 н. CH_3COOH. Применяют также опрыскивание хроматограмм флуоресцирующими в-вами, флуоресценция которых уменьшается при воздействии поглощающих свет соединений. Колич. определение производится путем сравнения величины пятен с данными, полученными при контрольном опыте. Точнее можно провести анализ спектрофотометрич. определением в элюате или на бумаге. Определяемый минимум отдельных соединений 2—5 γ. М. Пасманик

17644. Криоскопический метод количественного определения несульфирующихся примесей в аренах (ароматических углеводородах). Тиличеев М. Д., Гойса Е. И. Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 550—555 (рез. англ.)

Предложен вариант криоскопич. метода колич. определения несульфирующихся примесей (I) в присутствии р-рителя при мол. конц-ии испытуемого арена (II) в р-ре циклогексана (III) ~ 50%. Навеску II смешивают с навеской III, т-ра кристаллизации которого заранее определена, и смесь обрабатывают конц. H_2SO_4 до полного удаления арена; все I остаются в р-ре III и понижают т-ру кристаллизации его на Δt градусов. Содержание I в III равно (Δt/2,42) мол.%. Содержание I в II в мол.% вычисляют по ур-нию: $x = 100\ aM\Delta t/bM_1(100\alpha - \Delta t)$, где a — навеска р-рителя в *г*, b — навеска II в *г*, M — мол. вес II, M_1 — мол. вес. р-рителя, α — понижение т-ры кристаллизации р-рителя, вызываемое 1 мол.% примесей. В случае применения III в качестве р-рителя $x = 1{,}19\ aM/b(242 - \Delta t)$. При анализе неизвестного II или смеси II мол. вес следует определять экспериментально. При анализе бензола III рекомендуется заменять другим р-рителем, напр. циклогексилциклогексаном (дициклогексилом). Средняя абс. точность предложенного метода определения примеси к II любых алканов и цикланов (кроме III) 0,1—0,2 мол.%. Метод может быть применен в тех случаях, когда объемный метод непригоден, напр. в случае высокомолекулярных или кристаллич. II. Б. Шемякин

17645. Количественное определение фенола и *o*-крезола методом хроматографии на бумаге. Гудечек, Беранова (Über die quantitative Bestimmung von Phenol und *o*-Kresol mittels Papierchromatographie. Hudeček S., Beranová D.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1153—1156 (нем.; рез. русск.)
См. РЖХим, 1957, 44918.

17646. Количественное бромирование фенолов. Смит (Quantitative bromination of phenols. Smith Bengt), Acta chem. scand., 1956, 10, № 10, 1589—1596 (англ.)

Количественное бромирование фенолов проводят двумя методами. А. 1,5 *мэкв* фенола растворяют в соответствующем кол-ве лед. CH_3COOH (5- 40 *мл* в зависимости от состава), добавляют 5 *мл* конц. HCl и по каплям 16 *мл* 0,1 н. бромидброматного р-ра (ББР). После добавления 5 *мл* 10%-ного р-ра KJ немедленно титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$, индикатор крахмал. Ошибка $\leqslant$0,7%. Б. Ту же навеску растворяют в лед. CH_3COOH (10—30 *мл* в зависимости от состава) в колбе с притертой пробкой, добавляют 30 *мл* 0,1 н. ББР и 5 *мл* конц. HCl, немедленно закрывают, взбалтывают и оставляют на 3 мин., после чего добавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ и титруют, как описано выше. Ошибка $\leqslant$0,8%. М. Пасманик

17647. Полярографическое определение гидрохинона в метилметакрилате. Дмитриева В. Н., Безуглый В. Д., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 914—915

Для определения содержания гидрохинона (I) в метилметакрилате в смеси, содержащей 9 *мл* CH_3OH, 5 *мл* H_2O и 6 *мл* испытуемого метилметакрилата, растворяют 0,4 *г* NH_4NO_3; 10 *мл* полученного р-ра помещают в электролизер с внешним анодом и 15 мин. пропускают водород. Полярографируют, начиная от напряжения — 1 *в* при чувствительности гальванометра 1/50. Кол-во I определяют по калибровочной кривой. Ошибка определения $\leqslant$6,6%. М. Пасманик

17648. Хроматографическое разделение 2,4-динитрофенилгидразонов. Пиппен, Айринг, Нонака (Chromatographic separation of 2,4-dinitrophenylhydrazones. Pippen E. L., Eyring E. J., Nonaka Masahide), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1305—1307 (англ.)

Исследованы условия оптим. разделения смесей 2,4-динитрофенилгидразонов норм. насыщ. алифатич. альдегидов и кетонов (с длиной углеродной цепи

C_5—C_{11}) на колонках со смесью кремнекислоты с целитом (2 : 1) при элюировании р-рителями, предложенными Гордоном и др. (Gordon. B. E. и др., Analyt. Chem., 1951, **23**, 1754). Приведены данные о разделяемости 34 представителей указанных в-в на колонке диам. 35 *мм* и длиной 23 *см*; наиболее полное разделение высших членов гомологич. рядов достигнуто при увеличении длины колонки до 75 *см*. Установлено аномальное поведение 2,4-динитрофенилгидразона метилэтилкетона, дающего исключительно длинный хвост хроматографич. полосы. В. Анохин

17649. Об определении *п*-оксифенилалкиламинов с помощью 1,2-нитрозонафтола. Шмидт (Über den Nachweis von *p*-Oxyphenylalkylaminen mit 1,2-Nitrosonaphthol. Schmidt F.), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, **96**, № 8-9, 466—470 (нем.)

К 2 *мл* исследуемого р-ра, содержащего 0,01—0,1 *мг* в-ва, добавляют 2 капли 1%-ного р-ра 1,2-нитрозонафтола в абс. C_2H_5OH и нагревают до кипения. К горячему р-ру приливают 3 капли HNO_3 (уд. в. 1,4) и снова кипятят. В присутствии *п*-оксифенилпроизводных (кроме *п*-оксибензойной к-ты) немедленно появляется красное окрашивание; для стабилизации его добавляют 2 *мл* насыщ. на холоду р-ра калиевоаммонийных квасцов и снова кипятят. После этого окраска стойка и ее можно использовать для фотометрич. определения. Максимум абсорбции 506 *mμ*. Проводя р-цию вышеописанным способом, составляют рабочую кривую для образцов с известным кол-вом тирамина (1—50 *γ/мл*). Фоном служит р-р, не содержащий исследуемого в-ва. Применяется фотометр Пульфриха с зеленым фильтром S 50, толщина слоя 1 *см*. Чувствительность р-ции 1—2 γ амина, к-ты несколько менее чувствительны. Метод применим также для идентификации *п*-оксифенилалкиламинов на бумажных хроматограммах. М. Пасманик

17650. Регенерация карбонилов из их 2,4-динитрофенилгидразонов с помощью левулиновой кислоты. Кини (Regeneration of carbonyls from 2,4-dinitrophenylhydrazones with levulinic acid. Keeney Mark), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1489—1491

Карбонильные соединения можно регенерировать из их 2,4-динитрофенилгидразонов путем нагревания с избытком левулиновой к-ты (**I**), причем для ускорения регенерации ненасыщ. карбонилов с двойной связью в положении α,β к р-ру **I** прибавляют разб. минер. к-ту. В большинстве случаев для регенерации достаточен 50-кратный по весу избыток **I** по отношению к гидразону; бо́льшее кол-во **I** можно применять к соединениям, трудно растворимым в **I**. Хорошие результаты получены при регенерации бензальдегида и коричного альдегида (200-кратный избыток **I**). Описанные методы пригодны для регенерации микроколичеств карбонилов, особенно в случае ароматич. и душистых в-в. А. Зозуля

17651. Окислительное и галоидирующее действие JCl и JCl_3 в слабощелочной среде. Каган Ф. Е., Шах Ц. И., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 4, 537—540

Разработана методика определения β-нафтола и аскорбиновой к-ты с помощью солянокислого р-ра JCl, а также определения сульфазола и β-нафтола с помощью солянокислого р-ра JCl_3 в среде $NaHCO_3$. При этом JCl_3 в присутствии восстановителей или в-в, способных йодироваться, сначала подвергается гидролизу, а окисляет и йодирует образующийся при гидролизе хлористый йод. Н. Канаев

17652. Прямое объемное определение терефталевой кислоты в присутствии *п*-толуиловой к-ты в пиридиновой среде. Валха (Přímé odměrné stanovení kyseliny tereftalové vedle kyseliny *p*-toluylové v pyridinovém prostředí. Valcha Jiří), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 6, 347—350 (чешск.; рез. русск., нем.)

Потенциометрическое определение терефталевой к-ты в присутствии толуиловой к-ты выполняют в пиридиновом р-ре. Сначала титруется терефталевая к-та 0,1 *М* спирт. р-ром NaOH. Сильные неорганич. к-ты не мешают титрованию обеих к-т. Метод применен для анализа продуктов окисления *п*-ксилола. Н. [illegible]

17653. Флуоресцентное определение β-нафтиламиномоносульфокислот. Чута, Борецкий (Fluorometrische Bestimmung von β-Naphthylaminomonosulfosäuren. Čůta F., Borecký J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 739—747 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 44928.

17654. Хроматография полупродуктов синтеза красителей. V. Хроматография нафтиламин- и нафтолсульфокислот на бумаге, обработанной бикарбонатом натрия. Латинак, Скалицкий (Die Chromatographie von Farbstoffzwischenprodukten. V. Chromatographie von Naphthylamin- und Naphtholsulfonsäuren auf mit Natriumbicarbonat imprägniertem Papier. Latinák J., Skalický L.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 967—971 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 48363.

17655. Определение альдрина и изодрина. Пра, Кола (Dosage de l'aldrine et de l'isodrine. Prat J., Colas A.), Chim. analyt., 1957, **39**, № 8, 298—300 (франц.)

300—350 *мг* альдрина растворяют в 25 *мл* CH_3COOH и через воронку с удлиненным концом спускают р-р в нижнее отделение спец. колбы (нижнее отделение отделяется от верхнего неполной перегородкой, так что в наклонном положении р-ры в обоих отделениях не смешиваются). Трижды промывают воронку 25 *мл* CH_3COOH, доводя таким образом кол-во р-ра в колбе до 100 *мл*, добавляют 5 *мл* конц. HCl и ставят колбу наклонно. В верхнее отделение помещают 25 *мл* 0,1 н. броматбромидного р-ра, закрывают колбу притертой пробкой и переводят ее в вертикальное положение, благодаря чему оба р-ра смешиваются. Осторожно перемешивают, не открывая пробки, наливают несколько *мл* воды в расширение около нее и оставляют в темноте на 45 мин. Затем слегка приподнимают пробку и осторожно добавляют 200 *мл* воды и 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ, перемешивают, смывают горлышко и пробку несколькими *мл* воды и титруют выделившийся J 0,1 н. р-ром тиосульфата. Одновременно проводят контрольный опыт. Точность определения ±0,2%. Этот же метод применим для определения изодрина. М. Пасманик

17656. Спектрофотометрический анализ кумаринов. Чинголани (Analisi spettrofotometrica delle cumarine. Cingolani Enrico), Ann. chimica, 1957, **47**, № 5, 557—574 (итал.)

В обобщение и продолжение предыдущих работ автора (РЖХим, 1955, 40137) представлены графически УФ-спектры кумарина, 3-метилкумарина, 4-метилкумарина, умбеллиферона (7-оксикумарина) (**I**), 8-оксикумарина (**II**), 4-метил-5-оксикумарина (**III**), 4-метил-5,8-диоксикумарина (**IV**), эскулетина (6,7-диоксикумарина) (**V**), герниарена (7-метоксикумарина), скополетина (6-метокси-7-оксикумарина) (**VI**), 4-метилфраксинола (4-метил-6-окси-5,7-диметоксикумарина) (**VII**) и 4-метилфраксидина (4-метил-8-окси-6,7-диметоксикумарина) в спирт., а также щел. р-рах. Спектры в 0,1 н. NaOH изменяются со временем вследствие образования кумариновой (*цис-о*-оксикоричной) к-ты и ее производных; при подкислении р-ров образуются исходные в-ва. Необратимость указанного процесса вследствие образования производных кумаровой (*транс-о*-оксикоричной) к-ты наблюдается для **I**—**VII**. Н. Туркевич

17657. Анализ третичных аминов в ксилидиновой фракции по инфракрасным спектрам. III. Выделение

и определение 2,3-циклопентен-6-метилпиридина. Танака, Аракава (赤外線収吸スペクトルによる分溜キシリジン中の3級アミンの分析·第3報. 2,3-シクロペンテノ 6-メチルピリジンの發見ならびにその定量について. 田中誠之, 荒川久一), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 281—285 (японск.; рез. англ.)

Разработан метод анализа третичных аминов во фракции ксилидина путем экстракции их из жидкости и получения их ИК-спектров поглощения. В промежуточной фракции между 2,3,4,6-тетраметилпиридином и 2,3-циклопентенпиридином обнаружен третичный амин — 2,3-циклопентен-6-метилпиридин. В аминах, выделенных из ксилидиновой фракции, содержание 2,3-циклопентен-6-метилпиридина составило в одном случае 16, а в другом 5%. Разработан также метод колич. определения 2,3,4-триметилпиридина. Приведены спектры поглощения аминов. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 41516. И. Демиденкова

17658. **Определение индола во фракциях дегтя. Уайт, Воон** (The determination of indole in tar fractions. White D., Vaughan G. A.), Analyst, 1957, 82, № 977, 597—599 (англ.)

Пробу, содержащую 4—26 *мг* индола (I), полученную фракционированием в колонне с > 30 теоретич. тарелками, растворяют в технич. CH_3OH, получая 100 *мл*. Отбирают 10 *мл* в мерную колбу емк. 100 *мл*, добавляют 10 *мл* дистил. воды и доводят почти до метки 50%-ным водн. этанолом (II), приливают 0,5 *мл* 2%-ного р-ра $NaNO_2$, 0,25 *мл* конц. H_2SO_4 и доливают до метки II. После встряхивания колбу оставляют на 2 часа и затем измеряют оптич. плотность окрашенного р-ра (проводя одновременно контрольный опыт с реактивами) при длине волны 525 *mμ* или с фильтром Ильфорда-603. Содержание I определяют по заранее составленной рабочей кривой. Ошибка $\leqslant$1,08%. М. П.

17659. **Устойчивость и хроматографическое поведение некоторых 5,6-диоксииндолов и родственных веществ. Фишер** (On the stability and chromatographic behavior of certain 5,6-dioxyindoles and related derivatives. Fischer Roland), Naturwissenschaften. 1957, 44, № 16, 443—444 (англ.)

Галлюциногенное в-во — адренохром (3-окси-5-6-дикето-N-метилиндол) (I) — дает наиболее стойкие р-ры в воде или в этаноле; другое подобное в-во — адренолютин (3,5,6-триокси-N-метилиндол) (II), семикарбазон и Жирар-Т-производное I наиболее стабильны в пиридино-водн. (6,5 : 3,5) среде. Чистый пиридин является хорошим р-рителем для изоникотинокислого гидразида I. Хроматографич. разделение этих в-в осуществлялось на бумаге в восходящем потоке при элюировании смесями изопропилового спирта, водн. аммиака и воды (8 : 1 : 1) или органич. фазой системы *н*-бутиловый спирт — уксусная к-та — вода (8 : 2 : 2). Зоны выявляются на хроматограмме путем опрыскивания 0,1%-ным р-ром гидроксиламина в смеси пиридина с этанолом (1 : 1) и путем наблюдения флуоресценции в УФ-лучах. Путем окраски нингидрином в водно-бутаноловом р-ре выявляется зона метанолтартрата D-лизергинокислого диэтиламида и хлоргидрата мескалина. 5,6,7-триметоксииндол растворим в ацетоне, при хроматографировании движется с фронтом р-рителя и окрашивается реактивом Эрлиха. В. А.

17660. **Весовой метод определения уротропина. Спаку, Робой** (Metoda gravimetrică pentru dozarea urotropinei. Spacu Petre, Roboiu F.). An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 14, 81—84 (рум.; рез. русск.; франц.)

При взаимодействии уротропина (I) с солью Рейнеке в уксуснокислой среде образуется розово-фиолетовое кристаллич. соединение $(CH_2)_6N_4 \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$, малорастворимое в воде и спирте и нерастворимое в эфире. К р-ру, содержащему 0,025—0,075 *г* I, прибавляют CH_3COOH до pH 2,6 и избыток р-ра II, через 20 мин. фильтруют образовавшийся осадок, смывая 0,05%-ным р-ром II, промывают смесью спирт-эфир (1 : 5), затем чистым эфиром и взвешивают. Объем жидкости после прибавления реактивов не должен превышать 55 *мл*. Ошибка определения от +0,46 до —1,21%. Б. Маноле

17661. **Спектрофотометрическое открытие паратиона (фолидола) в органах трупов. Хамада** (光電分光光度計使用によるパラチオン劑(ホリドール)の死體臟器よりの証明について. 濱田博康), 四國醫學雜誌, Сикоку игаку дзасси, Shikoku acta med., 1956, 8, № 1, 1—6 (японск.; рез. англ.)

При обработке по методу диазотирования р-ров паратиона (I) или бензольных экстрактов органов, содержащих I, появляется розовато-красное окрашивание, позволяющее проводить точное фотометрич. определение I. Метод применим к определению I в органах, подвергшихся значительному разложению. А. З.

17662. **Анализ кремнеорганических соединений. Слёйс** (De analyse van organische siliciumverbindungen. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1957, 56, № 1808, 516—519 (гол.)

17663. **Масс-спектры производных триметилсилила. Шарки, Фридел, Лангер** (Mass spectra of trimethylsilyl derivatives. Sharkey A. G., Jr, Friedel R. A., Langer S. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 770—776 (англ.)

Сняты масс-спектры 26 алифатич. триметилсилиловых эфиров и 8 других родственных кремнийорганич. соединений. Показана возможность масс-спектральной идентификации спиртов, фенолов, аминов, меркаптанов и других соединений в форме их триметилсилиловых производных. Рассмотрена корреляция между строением изученных соединений и их масс-спектрами. Т. Леви

17664. **Определение меркаптобензтиазола в технических препаратах каптакс и альтакс. Блёккингер** (Stanovenie merkaptobenztiazolu (MBT) v technickom produkte kaptaxe a altaxe. Blöckinger Gejza), Chem. zvesti, 1957, 11, № 6, 340—346 (словацк.; рез. русск., нем.)

Для определения 2-меркаптобензтиазола предложен быстрый и дешевый йодометрич. метод. Преимуществом метода является возможность определения в присутствии смол, мешающих при использовании других методов анализа. Трифенилгуанидин и дибензтиазилдисульфид также не мешают определению. Мешающее влияние тиокарбанилида элиминируют путем сильного разбавления р-ра и быстрого выполнения анализа. Н. Полянский

17665. **Феррицианидный и измененный периодатный реагенты для опрыскивания хроматограмм восстанавливающих и невосстанавливающих сахаров. Мауэри** (Ferricyanide and a modified periodate chromatographic spray for reducing and nonreducing sugars. Mowery Dwight E., Jr), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1560—1561 (англ.)

Описаны устойчивые реагенты (Р) высокой чувствительности для опрыскивания хроматограмм углеводов. Для приготовления феррицианидного Р для восстанавливающих сахаров растворяют 0,008 *М* $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,002 *М* Na_3PO_4 в смеси 750 *мл* H_2O и 250 *мл* *трет*-бутилового спирта (I). Смоченную Р хроматограмму нагревают 5 мин. при 80—90° и увлажняют бензидиновым Р (появляются белые пятна восстанавливающего углевода на белом фоне). Р устойчив ~6 месяцев. Для приготовления периодатного Р для восстанавливающих и невосстанавливающих сахаров 0,03 *М* KJO_4 растворяют в 750 *мл* H_2O и прибавляют 250 *мл* I. Смоченная хроматограмма высушивается

30 мин. при комнатной т-ре и увлажняется бензидиновым Р. Появляются белые или желтые пятна на голубом фоне. Со временем пятна изменяют окраску, но отчетливо видимы в течение нескольких месяцев. Для приготовления бензидинового Р растворяют 0,03 *М* бензидина в 500 *мл* **I** и полученный р-р смешивают с р-ром 0,6 *М* NH_4NO_3 в 500 *мл* H_2O. Бензидиновый Р быстро темнеет, но может использоваться ~ 6 месяцев.
А. Зозуля

17666. Определение липоперекисей. Колби (The determination of lipoperoxides. Coleby B.), Chemistry and industry, 1957, № 33, 1123—1124 (англ.)

Исследовались факторы, влияющие на точность определения липоперекисей в окисленных жирах по интенсивности окраски при р-ции перекисей с $Fe(SCN)_3$. Присутствие фосфолипоидов в кол-ве 30—100 *мг* понижает оптич. плотность р-ра на 11% (измерения при 485 *мμ*). Окраска при комнатной т-ре достигает максимума в течение 15—50 мин. в зависимости от строения перекиси. Атмосферный кислород мало влияет на ход р-ции. Найдено отклонение от стехиометрич. отношений (2 : 1), доходящее, напр., для перекиси лаурила до 2,65 : 1. Автор считает, что тиоцианатный метод дает недостаточно надежные результаты. Д. Васкевич

17667. Окисление холина бихроматом калия. Новый метод определения холина. Суа (Oxydation de la choline par le bichromate de potassium. Nouvelle méthode de dosage de la choline. Soye Colette), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 4, 427—429 (франц.)

0,1—0,5%-ный р-р хлоргидрата холина окисляют до бетаина, нагревая его с определенным кол-вом 0,1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$ при 100° в течение 3,5—4 час. После энергичного охлаждения прибавляют фосфорную к-ту для связывания Fe^{3+} в комплекс. Затем прибавляют соль Мора для связывания не израсходованного на окисление бихромата и избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$. Д. Васкевич

17668. Определение алкалоидов хинина методом осциллографической полярографии. I. Молнар, Молнарова (Oscilograficko-polarografické stanovenie chinínových alkaloidov. I. Molnár L., Molnárová K.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 5, 259—266 (словацк.; рез. русск., нем.)

Определение хинина, хинидина, цинхонина, цинхонидина, эйхинина, аристохина, гидрохинина, оптохина, эйкупина, вуцина, цинхотоксина и хинотоксина производят на фоне 1 н. LiCl, 1 н. LiOH, 1н. NaOH или 1 н. H_2SO_4 с применением капельного или струйчатого электрода. В работе обсуждается вопрос об идентификации отдельных алкалоидов с хинолиновым ядром при их одновременном присутствии и приводятся величины потенциалов деполяризации в указанных электролитах. Н. Полянский

17669. Использование трилона Б при определении алкалоидов. Сообщение I. Определение хинина хлористоводородного. Зайцев В. А., Аптечн. дело, 1957, 6, № 4, 48—51

Проведено сравнительное определение хлоргидрата хинина при помощи реактива Марме (р-р CdJ_2 в KJ) с последующим комплексонометрич. определением избытка реактива и по методу Гос. фармакопеи СССР VIII издания. Комплексонометрич. метод дает максим. отклонение от —0,5% до +0,2% и по точности не уступает фармакопейному методу; расход же препарата на анализ в 10—20 раз меньше. По резюме автора

17670. Определение спартеина при помощи соли Рейнеке. Драбент, Подешевский (Oznaczanie sparteiny za pomocą soli Reineckego. Drabent Z., Podeszewski Z.), Farmac. polska, 1957, **13**, № 2, 32—34 (польск.)

Разработан весовой и объемный метод определения спартеина (**I**) с применением соли Рейнеке (**II**). 25 *мл* р-ра сульфата **I** $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ подкисляют H_2SO_4 до pH 3—4 и прибавляют 8—10 *мл* свежеприготовленного 4%-ного р-ра **II**. Выделенный осадок состава $[HCr(NH_3)_2(CNS)_4]_2C_{15}H_{26}N_2$ оставляют на 0,5—1 час в темноте, отфильтровывают через фильтр G-4, промывают 2—3 раза р-ром **II**, затем водой, высушивают при 100° до постоянного веса и взвешивают. Вместо весового определения можно осадок перенести в стакан на 100 *мл*, добавить немного воды, подщелочить 2 н. NaOH (**III**), прокипятить 15 мин., охладить, подкислить 2 *мл* HNO_3 (1 : 2) и титровать ионы CNS^- по Фольгарду. В случае выпадения осадка $Cr(OH)_3$ следует р-р перефильтровать. Средняя погрешность метода при определении 0,01—0,09 *г* **I** равна 2,3%. Если рейнекат **I** (0,0554 *г* **I**) кипятить с **III**, выделившийся NH_3 поглотить в 0,1 н. HCl, а затем титровать 0,1 н. **III**, погрешность 4,8%. Н. Туркевич

17671. Разделение и идентификация некоторых терпенов посредством газового распределительного хроматографического анализа. Бернхард (Separation and identification of some terpenes by gas partition chromatographic analysis. Bernhard Richard A.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, **40**, № 3, 915—921 (англ.)

Разделение терпенов производилось на колонке из пирекса длиной 6 *м*, внутр. диам. 6 *мм*, состоящей из 120-*см* отрезков, соединенных U-образными капиллярными трубками, и заполненной диатомитом, пропитанным различными жидкостями (40 *г* на 100 *г* диатомита). Обогрев колонки посредством воздушной бани с электрич. обмоткой. Газ-носитель He. Контроль над разделением с помощью катарометра с автоматич. записью. Из испытанных жидкостей (силиконовое масло, вакуумная смазка Апиезон, ди-*н*-октилфталат, глицерин и полиэтиленгликоль «Карбовакс 600») последний дает наилучшее разделение. При т-ре колонки 177° и скорости потока He 23 *мл/мин* достигается удовлетворительное разделение смеси α-пинена, камфена, β-пинена, D-лимонена и β-фелландрена (по 10 *μл* каждого компонента). Определены объемы удерживания компонентов и число теоретич. тарелок, равное в среднем ~ 1500. Б. Анваер

17672. Анализ смешанных препаратов. I. Определение фенацетина с использованием реакции образования индофенола. Итаи, Камия (混合製剤の分析に關する研究. 第1報. フェナセチンのインドフェノール生成による定量. 板井孝信, 神谷庄造), 藥學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 5, 554—556 (японск.; рез. англ.)

Фенацетин гидролизуют кипячением с HBr до *п*-аминофенола. К полученному р-ру добавляют 1%-ный р-р крезола до конц-ии фенацетина 4—10 *γ/мл*, приливанием 0,1 н. NaOH доводят pH до 11—11,8 и колориметрируют окраску индофенола при 605 *мμ*. Ацетанилид, ацетилсалициловая к-та, кофеин, аминопирин и солянокислый дифенгидрамин не мешают определению. В присутствии фенилсалицилата в анализируемом препарате к р-ру добавляют 1%-ный фенол и колориметрируют при 620 *мμ*. Н. Полянский

17673. Анализатор для веществ, привлекающих насекомых. Флашентрегер, Эль Сайед-Амин, Ярчик (Ein Lockstoffanalysator (Odouranalyser) für Insekten. Flaschenträger B., El Sayed Amin, Jarczyk H. J.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 385—389 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан биологич. метод открытия в воздухе паров в-в, привлекающих насекомых. Д. Васкевич

17674. Определение меламиноформальдегидных смол в покрытиях. Суонн, Эспозито (Determination of melamine-formaldehyde resins in coatings. Swann M. H., Esposito G. G.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 9, 1361—1362 (англ.)

Пробу меламинформальдегидной смолы, содержащую 0,3—0,5 *г* нелетучих, или модифицированной алкидной смолы с 0,125—0,3 *г* азотсодержащей смолы, взвешивают в колбе Эрленмейера со шлифованным горлом и растворяют в 50 *мл* диоксана. Из бюретки добавляют точно 1,5 *мл* 6 н. HCl при вращении колбы. Затем пробу оставляют на 30 мин. при комнатной т-ре, после чего присоединяют воздушный холодильник и помещают колбу в водяную баню при 60°. Через 2 часа охлаждают до комнатной т-ры, фильтруют через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном. Осадок промывают 75—100 *мл* диоксана, в течение 5 мин., просасывают через тигель воздух, сушат при 50° в вакуум-печи до постоянного веса, охлаждают и взвешивают. Коэф. пересчета на содержание меламина 0,540, меламиноформальдегидной смолы 1,610. Ошибка при определении $\leqslant$ 0,2%. М. Пасманик

См. также: Общие вопросы: спектральные методы анализа 16793, 16807, 16977; опред. pH 17180, 17190, 17191; полярографич. методы 17708, 17710; экстракция 17300; приборы 17712, 17713, 17716, 17727—17730. Анализ неорганич. в-в: минералов 17357, 17359; гетерополикислот германия 17329; опред. pH глины и почвы капельным методом 17467. Анализ органич. в-в: цветные р-ции на глюкозу 6815Бх; колориметрич. опред. аскорбиновой к-ты 6826Бх; определение: α-кетокислот в растит. ткани 6814Бх, холестерина 6818Бх, 6819Бх, 2-дезоксирибозы 6823Бх, кортикотропина в крови и моче 6829Бх, адреналина в крови и моче 6830Бх, адреналина 1831Бх, содержание сахара в крови 1838Бх, фосфора и фосфатазы с N-фенил-*n*-фенилендиамином 6839Бх, креатинофосфата 6847Бх, Ca в известковых удобрениях 6852Бх, Ca в крови 6861Бх, содержание NH_3 в крови 6866Бх, альбумина 6868Бх, кислорода в крови рыб 6869Бх, магния в крови, моче, ликворе 6879Бх, теллура в моче 6885Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

17675. **Лабораторная мерная посуда. Юхас, Кьябуру, Форман** (Măsuri gradate de laborator. Iuhasz Andrei, Chiaburu Constantin, Forman Octavian), Metrol. ápl., 1957, № 3, 37—40 (рум.; рез. русск., франц.)

Описано изготовление и методы градуировки лабор. мерной посуды, выпускаемой предприятием «Витрометан». А. Сарахов

17676. **Характеристика самопишущих термовесов Шевенарда. Саймонс, Ньюкерк, Алиферис** (Performance of a pen-recording Chevenard thermobalance. Simons Edward L., Newkirk Arthur E., Aliferis Ifigenia), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 48—54 (англ.)

Показано, что определение изменения веса с помощью самопишущих термовесов Шевенарда сопровождается случайными и постоянными ошибками. Случайные ошибки имели предельное значение 0,31 *мг*. Постоянные ошибки возникали в результате смещения диаграммной ленты и увеличения кажущегося веса с повышением т-ры. Величина этих ошибок может быть легко понижена, но полное их исключение представляет большие трудности. Г. Березин

17677. **Стабилизация магнитных полей при помощи ядерного резонанса. Врщай** (Die Stabilisierung des Magnetfeldes durch Kernresonanz. Vrščaj Stane), Repts «J. Stefan» Inst., 1955, 2, 101—105 (нем.)

См. РЖФиз, 1958, 1126.

17678. **Весы, предназначенные для измерений намагниченности при температурах до 1,4° К. Конт** (Description d'une balance destinée à la mesure des aimantations de 1,4° K à la température ambiante. Conte René), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 21, 2528—2531 (франц.)

Описана установка, позволяющая обычным методом измерения силы, действующей на образец в неоднородном магнитном поле, определить магнитную восприимчивость в-ва. Измерения можно проводить в полях до 17 000 *э*. Образец помещается в двухстенный сосуд Дьюара, находящийся между полюсами магнита. Сосуд Дьюара содержит жидкий He, H_2 или N_2; это позволяет проводить измерения во всей шкале т-р до 1,4° K. К. Валиев

17679. **Инфракрасный спектр в области более 20 μ. I. Призменные спектрографы. Леконт. II. Спектрографы с решетками. Адни** (Le spectre infrarouge au dela de 20 microns. I. Spectrographes à prismes. Lecomte Jean. II. Spectrographe à réseaux. Hadni Armand), Cahiers phys., 1957, № 77, 1—11, 12—24 (франц.)

Обзор. Библ. 23 назв. Е. Покровский

17680. **Светосила спектрометра с интерферометром Фабри — Перо. Чайка М. П.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 372—379

Оценивается поток энергии, даваемый спектрометром, включающим в себя интерферометр Фабри — Перо. Выясняются условия, при которых спектрометр обладает наибольшей светосилой. Рассматриваются случаи, когда светосила спектрометра определяется или только параметрами монохроматора предварительной дисперсии, или только интерферометром. Резюме автора

17681. **Новый принцип спектрометрии. Бахшиев Н. Г.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 816—818

Метод основан на модулировании света по амплитуде с частотой, являющейся монотонной функцией длины волны λ радиации во всем рабочем диапазоне спектра. Усилителем служит высокоизбирательное устройство, настраиваемое на частоту модуляции нужной длины волны. Таким образом, усилитель с приемником работают одновременно как монохроматор и регистрирующее устройство. В описанном варианте роль модулятора выполняют 2 клина, вырезанные из двупреломляющего кристалла и помещенные в параллельном пучке между двумя поляризаторами. Оси клиньев параллельны друг другу и составляют угол 45° с осями поляризаторов. При плавном взаимном перемещении клиньев изменяется толщина образуемой ими плоскопараллельной пластинки, и в результате интерференции поляризованных лучей свет за анализатором оказывается модулированным по амплитуде с частотой $\nu_{(мод.)}$, пропорциональной λ^{-1}. Л. Розенштейн

17682. **Сравнение последовательно интегрирующего и параллельно интегрирующего квантометров для спектрохимических анализов. Скализе** (Confronto tra quantometri a integrazione successiva e quantometri a integrazione parallela per analisi spettrochimica. Scalise Mario), Metallurgia ital., 1957, 49, № 6, 479—482 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Проведено сравнительное исследование классич. спектрохим. устройства с прямым отсчетом, называемого квантометром, который особенно удобен для фиксированных спектрохим. программ, с новым устройством с прямым отсчетом, называемым квантографом, применяемым для переменных аналитич. программ. Резюме автора

17683. **Держатель бумажных лент для абсорбционной спектроскопии. Хоровиц, Аткинсон** (Paper strip holder for absorption spectroscopy. Horowitz Robert M., Atkinson Lawrence F.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 9, 1385 (англ.)

Держатель бумажных хроматограмм размером $1 \times 2,5$ *см* состоит из двух Al-пластин размером $10 \times 74 \times 41$ *мм* с 4 отверстиями, размер и форма которых совпадают с размером отверстий стандартного держателя кювет. В. Лыгин

17684. **Двулучевое регистрирующее устройство к инфракрасному спектрометру. Дианов-Клоков В. И., Стаховский А. Д.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 4, 82—84

Описывается простое 2-лучевое регистрирующее устройство — приставка к однолучевому ИК-спектрометру с рабочей областью 2—15 μ. Измерение отношения интенсивностей пучков производится фазовым методом. Резюме авторов

17685. **Применение спектрометра в качестве абсолютного рефрактометра. Праймак** (Adaptation of a spectrometer as an absolute Pulfrich refractometer. Primak William), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 8, 1237—1239 (англ.)

Обычный спектрометр автоколлимационной системы с нониусом, градуированным в мин., позволяет определять величину показателя преломления n с точностью до 4-го знака. Предварительная подготовка спектрометра к измерению состоит в определении угла и n призмы. Измерение n производят с Na-источником и полностью открытой входной щелью. Рассеянный свет устраняют экраном перед коллиматором. Исследуемая пластинка укрепляется на грани призмы вязкой жидкостью, n которой $> n$ пластинки. В. Лыгин

17686. **Двухслойные покрытия для стекла, уменьшающие отражение в ближней инфракрасной области. Кокс, Хасс, Раунтри** (Two-layer antireflection coatings for glass in the near infra-red. Cox J. T., Hass G., Rowntree R. F.), Vacuum, 1954 (1957), **4**, № 4, 445—455 (англ.; рез. франц.)

Покрытия, снижающие отражение R от стекла в ближней ИК-области, состоят из двух слоев: внутреннего с высоким показателем преломления n_2 (толщина слоя t_2) и наружного с низким n_1 (t_1). Для создания последнего использовался MgF_2 ($n = 1,38$). Предложено 3 типа покрытий, I. $t_1 = t_2 = \lambda/4$. $R = 0$ от стекла с $n_g = 1,51$ достигается при $n_2 = n_1 \sqrt{n_g} = 1,7$. Это обеспечивается созданием внутреннего слоя путем медленной (3—4А/сек) конденсации в вакууме SiO при высокой т-ре стекла. Величина отражения в минимуме весьма чувствительна к отклонениям в t_1 и значительно меньше — к отклонениям в t_2. $R = 0$ для $\lambda \approx 1\ \mu$, $R < 1\%$ в интервале $\Delta\lambda \approx 170$ *мμ*. II. $t_1 > \lambda/4$, $t_2 < \lambda/4$. Здесь возможно получение $R = 0$ при любом $n_2 > 1,7$. Внутренний слой создается из CeO_2 ($n = 2,2—2,3$) или быстрым напылением SiO ($n \approx 1,9$). $R < 1\%$ в интервале $\Delta\lambda \approx 190$ *мμ*. III. $t_1 = \lambda/4$, $t_2 = \lambda/2$ (SiO). При этом образуются 2 минимума отражения $R \approx 1\%$ при значениях $\lambda \sim 1,5$ и $2,3\ \mu$ с максимумом между ними ($R = 2,5\%$). Описана теория подобных покрытий и техника нанесения слоев. Л. Розенштейн

17687. **Приспособление для изменения высоты горелки в пламенном фотометре Бекмана. Мей, Креймер, Кертис** (Device for varying burner in Beckman flame photometer. May Irving, Kramer Henry, Curtis Edward L.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 9, 1388 (англ.)

Описана конструкция держателя горелки, позволяющего перемещать последнюю в вертикальном направлении и тем самым исследовать спектр эмиссии элементов в различных частях пламени без изменения юстировки осветительной системы. В. Лыгин

17688. **Микроскоп с фокусировкой за счет упругой деформации. Локкен** (Microscope à mise au point par déformation élastique. Locquin Marcel), Nature, 1957, № 3266, 217 (франц.)

Описывается конструкция микроскопа с необычным штативом. Предметный столик неподвижно закреплен на трех опорах, а объективы расположены на дуге из пластика «Рильсан». Фокусировка осуществляется пригибанием дуги с объективами с помощью стягивающего винта. Отсутствие крамальер, шестерен и трущихся соединений значительно упрощает конструкцию микроскопа по сравнению с обычной. С целью дальнейшего упрощения прибора предметный столик с тремя степенями свободы (сдвиг по двум осям в горизонтальной плоскости и поворот в ней же) сделан в виде плоской пластины, скользящей по плоской поверхности пластика. Закрепление его осуществляется за счет сил сцепления между примененными материалами. В. Дианов-Клоков

17689. **Нагреватель объектов для микроскопа. Брэдли** (Microscope hot stage. Bradley Howard B.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 8, 1239—1240 (англ.)

Нагревателем (Н) объектов служит слой Pt, нанесенный в виде полоски шириной в 1 *см* на покровное стекло из плавленого кварца. Т-ра нагревания (до 900°) регулируется изменением напряжения на Н. Градуировка Н производится по т-ре плавления наносимых на Н в-в. Покровное стекло покрывается Pt путем выпаривания на нем масляной эмульсии PtCl, приготовляемой растворением 2,5 *г* PtCl в нескольких каплях C_2H_5OH и размешиванием получившегося р-ра в 10 *см*^{3} масла лаванды. В. Лыгин

17690. **Увеличение оптических приборов. Ричардс** (The magnifying powers of optical instruments. Richards D. A.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 12, 503—504 (англ.)

Описано простое приспособление для определения увеличения телескопа и фокусных расстояний вогнутых и выпуклых линз, состоящее из двух зеркальных поверхностей, расположенных под небольшим углом друг к другу. М. Величко

17691. **Измерение показателя преломления пластических пленок. Эллис** (Measuring refractive index of plastic films. Ellis R. Hobart, Jr), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 7, 557—558 (англ.)

Показатель преломления определяют по двум фотографиям спектра, отраженного от пленки при двух различных углах падения света. Точность метода зависит от точности значения величины дисперсии и в случае пленки полистирола составляет 0,5%. В. Лыгин

17692. **Автоматический поляриметр. Заика А. А., Литвак В. И.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 4, 78—81

Описан промышленный образец объективного поляриметра с автоматич. настройкой. Вращение плоскости поляризации света исследуемым в-вом преобразуется магнито-оптич. модулятором и фотоэлементом в электрич. сигнал, управляющий через усилитель реверсивным электродвигателем, который перемещает подвижный клин кварцевого компенсатора вращения плоскости поляризации и жестко связанную с ним шкалу отсчетного устройства. Резюме авторов

17693. **Изготовление оптических линз литьем под давлением. Шпис** (Die Herstellung von optischen

Linsen im Spritzgußverfahren. Spies Heinrich), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 6, 205—208 (нем.)

Описано изготовление линз из органич. стекла.

Л. Розенштейн

17694. **Новая вакуумная кассета большой емкости для фотопластинок. Лукас, Сьюэлл** (A new vacuum plate-camera of large capacity. Lucas L. N. D., Sewell P. B.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 12, 465—467 (англ.)

Описана кассета, вмещающая 24 фотопластинки, предназначенная для электронных микроскопов или электронографов.

М. Величко

17695. **Новый прибор для измерения низкого давления газа. Нестер** (New device for measuring low gas pressures. Nester R. G.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 7, 577 (англ.)

Предложена конструкция простого компрессионного манометра с прямым отсчетом для измерения давления газа в интервале 0,1—20 *мм* рт. ст. Для измерения давления подвижную часть *1* с помощью магнита *2* опускают в силиконовое масло *3* до метки *4*. Давление отсчитывают по уровню масла в капилляре *1* с помощью шкалы, нанесенной на резервуаре *5*.

Э. Финкель

17696. **Вактроллер—лабораторный вакуумный регулятор. Пентер** (Vactroller — a laboratory vacuum controller. Penther C. J.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 6, 460—463 (англ.)

Описано устройство, позволяющее поддерживать давление в откачиваемой вакуумной системе в диапазоне 0,1—10 000 μ рт. ст. с точностью ±1%. Датчик состоит из измерительного и стандартного манометров Пирани, включенных в соседние плечи моста Уитстона переменного тока. Сигнал разбаланса моста через 3-каскадный усилитель с тиратронным выходом подается на реле, которое регулирует скорость натекания в систему. Установка рабочего вакуума осуществляется с помощью переменного сопротивления, включенного в мост Уитстона, и созданием в стандартном манометре Пирани определенного давления. Приведена подробная электрич. схема описанного устройства.

Л. Абрамович

17697. **О способах измерения скорости откачки до вакуума молекулярного порядка. Амуаньон, Монгоден, Прево** (Remarques sur la façon de mesurer les vitesses de pompage en vide moléculaire. Amoignon J., Mongodin G., Prévot F.), Vide, 1957, 11, № 66, 437—444 (франц.)

Детально проанализированы условия, обеспечивающие получение воспроизводимых результатов при сравнительных измерениях скорости откачки различными диффузионными насосами по методу определения объема воздуха, просасываемого при постоянном давлении. Показано, что существенное значение имеет положение ионизационного манометра относительно сопла диффузионного насоса. Манометр следует возможно более приблизить к зоне рассеяния струи паров масла, но при этом предохранить его от попадания конденсата. Исследование проведено в ходе конструирования вакуум-насосной станции для обслуживания синхротрона.

В. Анохин

17698. **Резистивиметр кольцевой дипольный (РКД). Восанчук С. И., Лизанец В. Г.,** Научн. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 46, 196—212

Теория и конструкция кольцевого дипольного резистивиметра, который по сравнению с резистивиметром типа ПТЛ-Уфа меньше подвержен радиальным влияниям и обладает большей чувствительностью; последнее снизило погрешность измерения в естественно пресных р-рах до 4—5%.

Л. Абрамович

17699. **Взрыв проволоки в качестве источника света для фотолиза вспышкой. Остер, Маркус** (Exploding wire as a light source in flash photolysis. Oster Cisela K., Marcus R. A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 189—192 (англ.)

Разработан метод получения мощной кратковременной (мсек.) световой вспышки при взрыве (В) проволоки из нихрома длиной 30 *см*. В вызывается разрядом батареи высоковольтных конденсаторов (К). К заряжаются ртутным выпрямителем. Освещенность в области 200—330 *мμ* составляет 10% подведенной мощности, которая в свою очередь определяется энергией, необходимой для испарения проволоки. Проведены исследования спектрального состава и формы вспышки В. Интенсивность свечения В определялась при помощи уранилоксалатной актинометрии. Найдено, что освещенность пропорциональна подводимой к проволоке электрич. энергии. Разработан более удобный актинометрич. метод, состоящий в измерении кол-ва CO_2, образующейся при фоторазложении газообразного ацетона. Кол-во CO_2 пропорционально интенсивности В. В является линейчатым источником света, обладающим хорошей воспроизводимостью и стабильностью.

А. Бабад-Захряпин

17700. **Прибор для стандартных измерений изотопного обмена дейтерия между водородом и водяным паром при атмосферном давлении и 100°. Сильвестри, Адорни** (Apparato per misure standard di scambio isotopico del deuterio fra idrogeno e vapor d'acqua a pressione atmosferica e a 100° C. Silvestri M., Adorni N.), Nuovo cimento, 1957, 5, № 1, 266—274 (итал.; рез. англ.)

Описан прибор для измерения обмена Д в р-ции: $HD + H_2O \rightleftharpoons HDO + H_2$, идущей при атмосферном давлении и 100°. Прибор может использоваться при испытаниях катализаторов. Степень приближения р-ции к равновесию, оцениваемая по изменению изотопного состава водорода, выбрана в качестве меры эффективности катализатора. Изотопный анализ водорода производится методом теплопроводности или флотационным методом (после сжигания водорода в воду).

Г. Радзиевский

17701. **Усовершенствованный аппарат Жолио для изучения электроосаждения радиоактивных материалов. Пауэр, Хейд** (Modified Joliot apparatus for study of the electrodeposition of radioactive materials. Power W. H., Heyd J. W.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 523—525 (англ.)

Описан прибор для постоянной записи осаждения или растворения радиоактивных в-в на радиоактивно прозрачные электроды. Осаждение радиоактивного в-ва обнаруживается по увеличению тока в ионизационной камере, присоединенной к электродам. Дана принципиальная схема прибора и электрич. схема контроля напряжения на аноде или катоде. Подробно описана конструкция прибора. Приведены результаты измерения осаждения Po на Pt-электродах.

Л. Васильев

17702. **Получение высокопористых серебряных мембран. Гавличек** (Zur Herstellung extrem feinporiger Silbermembranen. Havlíček F. I.), Repts. «J. Stefan» Inst., 1956, 3, 135—140 (нем.)

Разработана методика получения высокопористых серебряных мембран (М) для разделения изотопных смесей H_2O-HDO и U^{238}-U^{235} (гексафториды). М изготовлены путем выщелачивания Zn из 0,2-*мм* фольги из сплава 33% Zn-67% Ag, получаемого в графитовом тигле при т-ре 900—950°. Р-р для выщелачивания со-

стоит из 300 *мл* р-ра HCl в воде (1 : 1) + 10 *мг* хлорида цезия. Выщелоченная фольга имеет повышенную хрупкость, поэтому М закладывают между Cu-пластинками с отверстиями диам. 5—10 *мм*. Полное свободное сечение отверстий М для воздуха при комнатной т-ре составляет 10^{-4} *см²/см²*. Сечение капилляров М, рассчитанное по подъему ацетона, составляет 10^{-5} *см*. Проведено 2-кратное разделение смеси H_2O-HDO (16,4 γ D) и разделение U^{238}-U^{235}. Уменьшение конц-ии D в 1-й фракции составляет 1,0 γ и во 2-й 1,5 γ при точности определения конц-ии D $\leqslant$ 0,5 γ. Изменение конц-ии для U^{238}-U^{235} не было определено. Найдено, что пропускание М уменьшается за счет конденсации продуктов разделения в порах М. Конденсация снижается при нагревании. М. А. Лошманов

17703. Адиабатический калориметр для криоскопических исследований. Мастранджело (Adiabatic calorimeter for determination of cryoscopic data. Mastrangelo S. V. R.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 841—845 (англ.)

Т-ру калориметра измеряют Pt-термометром сопротивления. Т-ра оболочки регулируется с помощью четырех дифференциальных термопар, размещенных на крышке, дне и стенках оболочки калориметра. Калориметр помещен в криостат. Рабочий интервал т-р от —175 до +140°. Приведены значения точки плавления, теплоты плавления и криоскопич. констант, измеренные описанным калориметром, для фенола, 3,5-ксиленола, *n*-α-кумилфенола, хинолина, 2,4,6-коллидина, ε-капролактама, малеинового ангидрида, ди-α-перекиси кумола, нафтиламина, а также значения чувствительности калориметра при определении каждого из этих параметров. Г. Березин

17704. Автоматический (или полуавтоматический) прибор для определения кривых плавления. Смит, Катеман (An automatic (or semi-automatic) apparatus for the determination of melting curves. Smit W. M., Kateman G.), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 1, 161—172 (англ.; рез. нем., франц.)

Описано устройство, позволяющее производить автоматич. запись кривых плавления с точностью 0,001° в диапазоне 0,2° и в более широких диапазонах либо автоматически (с точностью обратно пропорциональной ширине диапазона), либо полуавтоматически (с точностью 0,001°) путем разбивки всего диапазона на поддиапазоны шириной 0,2°. Чувствительными элементами схемы являются 2 Pt-термометра сопротивления, включенные в сдвоенный мост Уитстона. Выходные сигналы моста поступают на 2 отдельных усилителя переменного тока с вибропреобразователями на входе и выходе (при наличии автоматич. переключателя может применяться 1 усилитель). Усиленный сигнал измерительной части моста подается на самописец, а усиленный сигнал регулирующей части — на нагреватель калориметра. Регулирующая схема поддерживает постоянный перепад т-ры между сосудом, на стенки которого тонким слоем наносится ~ 500 *мг* исследуемого в-ва, и металлич. блоком калориметра. Измерения могут производиться при т-рах от 200° до т-р ниже нуля. Приведено обоснование оптимальных размеров калориметрич. части и подробная электрич. схема описанного устройства. Л. Абрамович

17705. О полупроводниковых термометрах сопротивления. Трей (Über Widerstandsthermometer aus Halbleitern. Trey F.), Radex Rundschau, 1957, № 2, 519—524 (нем.; рез. англ., франц.)

Кратко описаны технология изготовления и свойства полупроводниковых сопротивлений (ПС) из CuO, UO_2, CuO + Mn_3O_4, TiO + MgO, Ag_2S, Al_2O_3, ZnO, Co_3O_4. Приведены некоторые данные о ПС типа NTC(Fe_3O_4 + + окислы Al + Mn или Zn + Ti), изготавливаемых фирмой Филипс. Рассмотрены возможности применения ПС в качестве термометров и для других целей. Л. Абрамович

17706. Термостат для холодного спая термопары. Котелков Н. З., Котелков В. Н., Тр. Саратовск. с.-х. ин-та, 1957, **10**, 404—406

Для поддержания постоянной т-ры холодного спая термопары в сосуд Дьюара наливают воду с т-рой несколько выше, чем максим. окружающая т-ра, и для компенсации потерь на охлаждение подогревают ее лампочкой от карманного фонаря. А. Лихтер

17707. Организация и цель совместного использования жидкого гелия. Мендоса (Organisation and purpose of the liquid helium pool. Mendoza E.), Vacuum, 1954 (1957), **4**, № 4, 476—485 (англ.; рез. франц.)

На основе гелиевого сжижителя Коллинса, имеющегося в Национальной физ. лаборатории Англии, который может давать 50 *л* жидкого гелия (ЖГ) в неделю, организована доставка ЖГ в другие лаборатории по железной дороге и на автомашинах. Для транспортировки применяются двойные металлич. сосуды Дьюара, причем в наружном сосуде находится жидкий азот. Потери ЖГ из такого сосуда составляют 1,5 *л* в неделю, а при транспортировке 0,5 *л* за 6 час. Испаряющийся гелий собирается в металлич. или резиновый газгольдер или просто в мешки из полиэтилена и перекачивается небольшим компрессором в стальные баллоны. В снабжении ЖГ принимают участие также лаборатории, имеющие небольшие собственные гелиевые сжижители. Кратко описано оборудование, необходимое для работы с ЖГ; освещена финансовая сторона вопроса. А. Лихтер

17708. Новые методы полярографического микроанализа. I. Универсальные кюветы из пластмасс для полярографического микроанализа. Регулировка продолжительности жизни капли при микрополярографических определениях. Загурский (Nowe metody mikroanalizy polarograficznej. I. Uniwersalne naczyńka z mas plastycznych do mikroanalizy polarograficznej. Regulacja czasu trwania kropli przy oznaczeniach mikropolarograficznych. Zagórski Zbigniew), Chem. anal., 1956, **1**, № 2-3, 199—208 (польск.; рез. русск., англ.)

Описывается кювета для полярографич. микроанализа (0,05 *мл* р-ра), изготовленная из полиметилакрилата (плексигласса). Эта пластмасса устойчива относительно большинства фонов (HCl, NH_3 + NH_4Cl, перхлораты и $HClO_4$, KCl, NaOH, комплексоны, тартраты, триэтаноламин, сп.-водн. р-ры тетраметиламмоний-йодида и др.). Описываемая кювета дает возможность применять все полярографич. операции в микромасштабе (удаление кислорода, каломельный анод, регулировка продолжительности жизни капли). Описывается методика регулировки продолжительности жизни капли при микрополярографии. J. Chodkowski

17709. Полярографическая ячейка для непрерывного контроля раствора, вытекающего из ионообменных колонок. Манн (Polarographic cell for continuous monitoring of ion exchange effluents. Mann Charles K.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 9, 1385—1386 (англ.)

Описана конструкция ячейки для непрерывного амперометрич. контроля р-ра, вытекающего из ионообменной колонки. Величина тока при фиксированном потенциале мало зависит от скорости вытекания р-ра (при небольших скоростях). Ю. Плесков

17710. Осциллографический полярограф нового типа. Шпеглиц (Ein neuartiger Kathodenstrahl-Polarograph. Speglitz H.), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 18, 401—403 (нем.)

Описан осциллографич. полярограф, в котором чувствительность повышена в 100 раз по сравнению с обычными полярографами. Раздельная регулировка чувствительности по каждому иону позволяет вести работу с р-рами с большим различием конц-ий отдельных ионов. Прибор дает возможность снимать производные полярограммы, что позволяет разделять элементы с потенциалами полуволны, различающимися на 30—40 *мв*. Ю. Плесков

17711. Механический кулонометр. Лях А. И., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та цветн. мет., 1956, № 1, 189—196

Описана конструкция механич. кулонометра, сделанного из видоизмененного стандартного счетчика постоянного тока. Прибор представляет собой мотор постоянного тока, число оборотов которого (пропорциональное кол-ву прошедшего электричества) замеряется при помощи фотореле, состоящего из фотоэлемента и электромагнитного нумератора. Точность прибора составляет 0,1% в интервале значений силы тока 0,001—10 *а*. Ю. Плесков

17712. Автоматическая регистрация газовых хроматографических анализов. Змитко, Бродский, Бижа (Automatische Registrierung gaschromatographischer Analysen. Zmítko Jiří, Brodský Jan, Bíža Václav), Chem. Technik, 1957, 9, № 8, 458—459 (нем.)

Описана конструкция чувствительного детектора изменений теплопроводности газа, вытекающего из хроматографич. колонки (газом-носителем служит H_2), методом неуравновешенного моста, двумя плечами которого служат Pt-спирали (измерительная и сравнительная), помещенные в каналах, выточенных в металлич. блоке. Ток разбаланса регистрируется фотографически с помощью зеркального гальванометра и системы фотозаписи полярографа. В. Анохин

17713. Хроматографическая камера для одномерной восходящей и нисходящей хроматографии на бумаге. Ковала (A chromatographic chamber for one-diamensional ascending and descending paper chromatography. Kowala C.), Chemistry and Industry, 1957, № 37, 1234—1235 (англ.)

Камера состоит из стеклянного цилиндра с пришлифованной колоколообразной крышкой, в которую на шлифах вставлены подвес для хроматографич. бумаги и воронка для подачи р-рителя. Оригинальная система подвеса бумаги позволяет легко переходить от восходящей к нисходящей хроматографии. В. Анохин

17714. Газо-жидкостная распределительная хроматография. Аппарат для газофазной распределительной хроматографии. Бауманс (Gas-vloeistof verdelings-chromatografie. VPC-apparaten (vapour phase partition chromatography). Boumans P. W. J. M.), Bedrijf en techn., 1957, 12, № 288, 649—651 (гол.)

Описана конструкция и приведены характеристики работы газохроматографич. аппарата Гриффин VPC марки II с автоматич. записью кривых теплопроводности выходящих фракций. Приведены примерные хроматограммы смесей ароматич. углеводородов, синтетич. моторного горючего и некоторых азеотропных смесей. В. Анохин

17715. Ячейка для измерения теплопроводности при газовой хроматографии. Райс, Кебарле, Брайс (Thermal conductivity cell for gas chromatography. Ryce S. A., Kebarle Paul, Bryce W. A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1386—1387 (англ.)

Ячейка, служащая детектором изменения состава фракций газа, выходящего из хроматографич. колонки, состоит из латунного блока с двумя просверленными каналами, по оси которых натянуты Pt-нити. Один канал служит для сравнения, другой — для измерений. Т-ра нагрева нитей 100°. При скорости потока газа через измерительный канал 50—30 *мл/мин* миним. определяемая конц-ия примеси к газу составляет 10^{-8} моля. Прибор может быть включен в главный поток газа и не требует его шунтирования. В. А.

17716. Новая вспомогательная аппаратура для хроматографии на бумаге. Лист (Über ein neues Gerät als Hilfsmittel zur Papierchromatographie. List P. H.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 9, 280—281 (нем.)

Предложен прибор для нанесения точно отмеренного кол-ва исследуемого в-ва в бумажной хроматографии. В колбу *1* (см. рис.) наливают 8 *мл* р-рителя, а исследуемое в-во помещают в воронку *2*. Носик *2* закрыт ватной пробкой, касающейся хроматограммы. Прибор обдувают теплым воздухом. Испаряющийся р-ритель конденсируется на холодильнике *3*, охлаждаемом проточной водой, стекает в *2* и увлекает исследуемое в-во на бумагу. А. Лошманов

17717. Детектор для газовой хроматографии, с применением конверсии водорода. Грин (A hydrogen-conversion detector for gas chromatography. Green G. E.), Nature, 1957, 180, № 4580, 295—296 (англ.)

Для повышения чувствительности термодетектора при хроматографич. разделении смесей высококипящих компонентов в токе N_2 предлагается пропускать выходящие из колонки фракции последовательно через слой накаленной CuO, где компоненты сжигаются в CO_2 и H_2O, а затем через накаленный порошок Fe для превращения H_2O в H_2. Газовая смесь пропускается затем через трубку с натронной известью для поглощения CO_2, после чего поступает в термодетектор. Вследствие очень большого различия теплопроводностей N_2 и H_2 чувствительность регистрации хроматографич. фракций возрастает во много раз. Описанный метод дает значительно лучшие результаты, чем метод со сжиганием газов в слое CuO, поглощением H_2O и регистрацией изменений теплопроводности фракций, содержащих CO_2. В. Анохин

17718. Автоматический коллектор фракций. Сидоров П. С., Шапкин А. А., Дедов В. Б., Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 4, 101—104

Автоматический коллектор фракций для хроматографич. разделения собирает 50 фракций по 1, 2, 5, 10, 25 и 50 капель. Одновременно регистратором ведется счет общего кол-ва капель. Резюме авторов

17719. Лабораторный классификатор с замкнутой системой. Джеймс (A closed system laboratory elutriator. James G. S.), J. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 5, 106—107 (англ.)

Описан прибор для разделения по размерам частиц высокодисперсных порошков методом осаждения из взвесей в жидкости без доступа воздуха. Прибор состоит из последовательно соединенных резиновыми трубками следующих элементов: 1) набора конич. сосудов, возрастающих по высоте и объему, в которых происходит осаждение частиц; 2) циркуляционного насоса, действующего по принципу выдавливания жидкости из резиновой трубки катящимся роликом; 3) фильтра для улавливания не осевших в сосудах частиц; 4) буферного сосуда с воздушной подушкой для сглаживания пульсаций жидкости; 5) приспособления для загрузки. Автор использовал прибор для разделения Zn-порошка, взвешенного в этиловом спирте. М. Величко

17720. Физический принцип в анализе пылевых смесей. Нибой (Ein physikalisches Prinzip zur Analyse von Mischstäuben. Nieboj Hans-Peter), Kolloid-Z., 1957, 153, № 1, 58—59 (нем.)

Предложено определять плотность, радиус и электрич. заряд частиц пылевых смесей и аэрозолей из эйнштейновского выражения для броуновского смещения или из ур-ния движения частицы в звуковом поле. А. Лошманов

17721. Прибор для быстрого и точного определения молекулярных весов эбулиометрическим методом. **Дейвис** (в подл. Дэвис А. Д.), **Филхотс** (в подл. Филлпоттс А. Е.), **Суонсон** (в подл. Свэнсон Б. В.) (Davies A. J., Phillhotts A. E., Swanson B. W.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 345—360

Описан эбулиоскоп, в котором с целью ускорения процесса определений термометр Бекмана заменен измерительным устройством на термисторах. Термисторы включены в мост Уитстона, питающийся от электронного генератора с частотой 850 *гц*. Выходной сигнал моста подается на усилитель и измеряется зеркальным гальванометром. Приведены методика подбора термисторов, а также подробные электрич. схемы блока питания, моста и усилителя.

Л. Абрамович

17722. О полумикроопределении азота по Дюма с применением системы противотока. Каналь, Алеманни (Sulla semimicrodeterminazione dell' azoto secondo Dumas con il sistema del lavaggio in senso inverso. Canal F., Alemanni A.), Lab. scient., 1957, 5, № 3, 63—71 (итал.)

Описана аппаратура для полумикроопределения N по Дюма с применением системы вытеснения углекислотой в противотоке по Гизелю. Аппаратура состоит из генератора CO_2, стеклянной трубки для сожжения (длина 65 *см*) с сужением и боковым ответвлением, 2 электрич. печей на 800—850° (постоянная — длиной 25 *см*, подвижная 8 *см*), 2 азотометров на 10 *мл* и 2 Pt-лодочек, в которых смешивают пробу с CuO. Н. Туркевич

17723. Маностат тонкого регулирования газовых потоков. Корнейчук Г. П., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1413 (рез. англ.)

Для тонкого регулирования потока SO_2, CO, NH_3 применен герметичный маностат, состоящий из двух сосудов, заполненных Hg и сообщающихся между собой каучуковой трубкой. Высота столба регулируется высотой стеклянного поплавка при помощи винта. Для NH_3 вместо Hg можно пользоваться трансформаторным маслом, причем повышается чувствительность регулирования. Для установки нулевого показания реометра применяется уравнительный сосуд с Hg.

Б. Анваер

17724. Мембранный интерференционный микрореспирометр постоянного объема. Тернер (A constant-volume, membrane, interferometric microrespirometer. Turner B. M.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 7, 263—264 (англ.)

Предложен высокочувствительный прибор для измерения кол-ва газа, выделяющегося во время р-ции. Реакционная камера (РК) объемом 7—10 *мкл* закрывается мембраной из коллодия и присоединяется к большому сравнительно с камерой объему, давление в котором может быть изменено и замерено с хорошей точностью. Для постоянства т-ры РК заключена в Al-блок. Во время эксперимента проводится наблюдение за мембраной в многолучевой интерференционный микроскоп, могущий фиксировать смещения мембраны > 10 A. Давление в большом объеме изменяется до тех пор, пока интерференционная картина не вернется к нулевому состоянию, а затем замеряется. Таким образом восстанавливается постоянный объем РК во время эксперимента. По т-ре, давлению и объему вычисляют кол-во газа. Вместо непосредственного микроскопич. измерения объема РК оказалось более удобным провести калибровку прибора по измерению выделения CO_2 при р-ции между Na_2CO_3 и H_2SO_4. Чувствительность прибора 1—10 *мкл*. Приведена схема микрореспирометра и описана техника получения коллодиевых пленок. Л. Васильев

17725. Новая конструкция термомагнитного газоанализатора на кислород. Агейкин Д. И., Ицкович Э. Л., Воробьев И. Н., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 7, 852—858

Разработан газоанализатор для определения O_2, основанный на принципе термомагнитной конвекции. Газоанализатор состоит из датчика с двумя сменными чувствительными элементами, блока питания (феррорезонансный стабилизатор, Se-выпрямитель и бареттор), вторичного прибора (электронный потенциометр, отградуированный в % O_2) и кислородного фильтра для установки нулевой точки шкалы. Рассмотрена теория прибора. Исследована зависимость э. д. с. моста от содержания O_2 в смесях с N_2, от напряженности магнитного поля в зазоре между полюсами магнита, от скорости потока газа, атмосферного давления, влажности, содержания CO_2 и H_2 в смесях. Б. Анваер

17726. Лабораторное получение высокопроцентной перекиси водорода. Шолле, Гавел (Laboratorní příprava výšeprocentního peroxydu vodíku. Scholle Stanislav, Havel Stanislav), Chem. průmysl, 1957, 7, № 5, 258—259 (чешск.)

Чтобы избежать каталитич. разложения H_2O_2 за счет примесей при концентрировании ее разб. р-ров, сконструирован спец. аппарат, состоящий из перегонной колбы, куда по каплям поступает немедленно испаряющийся р-р H_2O_2, ректификационной колонки, в нижней части которой находится резервуар для сбора конденсирующейся H_2O_2, и приемника для сбора отогнанной воды. Прибор позволяет получать 70%-ную H_2O_2 из 30%-ной. В. Свиридов

17727. Микроанализатор для газов. Фейхтингер (Microanalisi organica dei gas. Feichtinger), Lab. scient., 1957, 5, № 3, 84—89 (итал.)

Описан микроанализатор для определения CO_2, CO, H_2 и N_2 в пробе газа (0,1—1 *мл*). Анализ основан на последовательном поглощении составных частей пробы до и после ее сожжения. Н. Туркевич

17728. Дополнительное оборудование для определения полиненасыщенных жирных кислот. Коллинс, Седжуик (Suggested additional equipment for the determination of polyunsaturated fatty acids. Collins F. I., Sedgwick V. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 7, 360 (англ.)

Описаны небольшие усовершенствования в приборе для определения полиненасыщ. жирных к-т (РЖХим, 1957, 56172) спектрофотометрич. методом: подвижный лоток и зажимы для склянок с пробами масла.

Б. Анваер

17729. Высокочастотный титриметр, работающий на частоте 250 *Мгц*. Лейн (A 250-megacycle high-frequency titrimeter. Lane E. S.), Analyst, 1957, 82, № 975, 406—415 (англ.)

Подробно описано устройство ВЧ-титриметра, работающего на частоте 250 *Мгц*, позволяющего производить кондуктометрич. ВЧ-титрование конц. р-ров вплоть до 0,7 н. Метод применим для кислотно-основных и аргентометрич. титрований, для титрований в неводн. р-рителях и для комплексометрич. титрований в водн. и неводн. средах. Приведены примеры кондуктометрич. ВЧ-титрований. Описанный метод титрования значительно превосходит по точности соответствующие индикаторные методы и проще метода потенциометрич. титрования. А. Горюнов

17730. Усовершенствованная бюретка для титрования реактивом Фишера. Цируль В. А., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 1001

Для титрования воды реактивом Фишера, разлагающимся под действием света и влаги, предложена обыкновенная бюретка к верхней части которой припаяна через кран колба, закрываемая пришлифованной хлоркальциевой трубкой. На капилляр бюретки надевается резиновая пробка, которая вставляется в колбу для титрования. Б. Анваер

17731. Бюретка со свободным поршнем. Смит (The free-piston burette. Smith I. C. P.), Chemistry and Industry, 1957, **№ 33, 1117—1119 (англ.)**

Для точного титрования предложена бюретка, внутри которой плавает стеклянный поршень-поплавок, повышающий точность отсчета положения уровня жидкости. Бюретка емк. 50 *мл* позволяет работать с точностью 1 : 5000, расхождение между параллельными определениями $\leqslant$ 0,02 *мл*. Возможна работа с окрашенными р-рами. Поплавок, кроме того, препятствует воздействию на р-р воздуха. Б. Анваер

17732. Устройство для регулирования отбора пипеткой и засасывания под действием уменьшения давления. Баккус (Pipet-controlling and aspirating device with pressure-relieving action. Backus Robert C.), Analyt. Chem., 1957, **29, № 1,** 167 (англ.)

Описано простое устройство, позволяющее точно заполнять микропипетки. Устройство представляет собой заключенную в держатель резиновую трубку, вдоль которой вручную передвигается пережимающий ролик, в результате чего создается требуемое разрежение в пипетке. Л. Абрамович

17733. Лабораторный прибор для концентрирования летучих растворенных веществ, чувствительных к нагреванию. Шеперд (Laboratory concentrator for heat-sensitive volatile solutes. Shepherd B. D.), Chemistry and Industry, 1957, № 33, 1119—1120 (англ.)

Для повышения конц-ии разб. р-ров в-в, неустойчивых при нагревании, р-р пропускают через теплообменник, в рубашке которого циркулирует пар и выход которого присоединен между двумя фракционирующими колонками, заполненными спиралями Фенске. В нижнюю колонку входит водяной пар из колбы с кипящей водой, проходящий затем через верхнюю колонку вместе с парами р-ра; конденсат затем сливается через холодильник в приемник, охлаждаемый льдом. Система соединяется с водоструйным насосом через ловушки, охлаждаемые твердой CO_2 со спиртом и для очень летучих в-в жидким N_2. Кол-во летучих в-в, остающееся в колбе и колонках, ничтожно мало, а нелетучие компоненты разбавляются избытком р-рителя. Б. Анваер

17734. Лабораторный молекулярно-дистилляционный аппарат центробежного типа. Матрозов В. И., Юсова Г. М., Заводск. лаборатория, 1957, **23, № 7,** 871—873

Описана новая конструкция лабор. аппарата для мол. дистилляции с испарителем центробежного типа, позволяющая вести многократную дистилляцию при т-рах до 300°, без соприкосновения жидкости с воздухом. Миним. загрузка ~200 *мл*. Поверхность испарения дистиллятора представляет собой вращающийся конус, к центру которого подведена трубка, подающая жидкость; последняя после дистилляции попадает в кольцевой желоб, снабженный внизу карманом, откуда жидкость стекает в холодильник. Дистиллят стекает в поддон из конденсатора с водяным охлаждением, расположенного напротив испарителя. Для циркуляции жидкости применяется магнитный насос с максим. производительностью 1 *л/час*. Обогрев осуществляется посредством нихромовой обмотки трубок, подающих жидкость; т-ры подогрева и дистилляции измеряют термопарами. Б. Анваер

17735. Ячейка для серийного диализа малых количеств. Инграм (Small-scale routine dialysis unit. Ingram G. I. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 49, 1474 (англ.)

Для упрощения механич. операций при диализе большого числа образцов автор предлагает вместо узла на одном или двух концах полупроницаемого мешочка применять зажимы простой конструкции. М. Величко

17736. Трубчатый эксикатор типа Дьюара с переменной температурой. Смит (Variable temperature dewar type tubular desiccator. Smith G. Frederick), Analyt. chim. acta, 1957, **17, № 2,** 192—194 (англ.; рез. франц., нем.)

Описан осушительный патрон нового типа, состоящий из горизонтальной трубки с двойными стенками: внутренняя часть на концах снабжена кранами; к наружной, соединенной с внутренней на шлифах, присоединяется к середине сверху холодильник и снизу баллон для кипячения жидкости; в зависимости от применяемой жидкости (вода, спирты, бензол, толуол) может меняться т-ра. Длина нагреваемой парами части 150 *мм*. Во внутренней трубке в стеклянной лодочке, укрепляемой нихромовой проволокой, помещают $Mg(ClO_4)_2$ (I). Краны позволяют вести работу в токе сухого воздуха и в вакууме. Так как I количественно абсорбирует NH_3 при т-рах $< 200°$, то прибор может быть применен для изучения диссоциации и образования аммиакатов путем пропускания сухой смеси NH_3 с воздухом. Б. Анваер

17737. Полумикрометод экстракции жиров. Уикс, Хоптон (A semi-micro method of fat extraction. Wix Paul, Hopton Jack W.), Chemistry and Industry, 1957, № 25, 805—807 (англ.)

Описан прибор для экстракции жиров, работающий по принципу аппарата Сокслета, но значительно более удобный и дешевый. Прибор позволяет работать одновременно с 24 навесками в-ва. Р. Моторкина

17738. Методы противоточной экстракции (распределения) и их применение. Мунисьо (Distribución en contracorriente métodos y aplicaciones. Municio A. M.), Rev. cienc. apl., 1956, **10, № 4,** 309—323 (исп.)

Обзор. Библ. 31 назв. Г. Левина

17739. Хранение децинормальных растворов едкого натра в склянках из политена и из натрового стекла. Истербук, Камерон (Storage of decinormal sodium hydroxide solutions in polythene and in soda-glass bottles. Easterbook W. C., Cameron A. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 34, 1155 (англ.)

При хранении 0,1 н. р-ра NaOH в стеклянных бутылях конц-ия р-ра через 15 месяцев увеличивается на 1,4%; в бутылях из политена конц-ия практически не меняется, а поверхность бутылей не подвергается изменению. Б. Анваер

17740. Смесь соляной кислоты и перекиси водорода как моющее средство. Деле (Hydrochloric acid-hydrogen peroxide as cleaning mixture. Delhez Robert), Chemist Analyst, 1957, **46, № 1,** 11—12 (англ.)

Смесь равных объемов 6 *М* HCl и 6%-ной H_2O_2 является удобным, легко доступным и не реагирующим со стеклом моющим средством для хим. посуды. Р. Моторкина

17741. Регулятор температурных циклов. Барнс (Temperature cycle controller. Barnes J. C.), J. Scient. Instrum., 1956, **33, № 12,** 494—495 (англ.)

Описана приставка к терморегулятору «Капаситрол», позволяющая производить автоматич. регулировку процесса по заданному температурному циклу. Основной частью приставки является шаблон, вырезанный из листового Al, профиль которого соответствует требуемому закону изменения т-ры. Шаблон, свернутый в цилиндр, приводится во вращение электромотором и при этом управляет механич. датчиком терморегулято-

ра. Время полного оборота шаблона определяет период температурного цикла. М. Величко

17742. Лабораторная вакуумная печь для температур 2000—2500°. Тютюник А. Г., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1126—1127

Описано устройство вакуумной печи с рабочим объемом 100 *см*³. Нагреватели выполнены из спиралей W-проволоки диам. 0,5 *мм*. Для уменьшения потерь на лучеиспускание рабочий объем окружен системой экранов (20—25 слоев) из W- и Mo-жести. Первые 8—10 слоев из W, остальные из Mo. Печь может работать в любой камере с вакуумом 10^{-4}—10^{-7} *мм* рт. ст. Срок службы печи в вакууме $(2-5)\cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. > 5000 час. Электрич. мощность, необходимая для получения 2500°, составляет ~ 1,7 *квт*. А. Сарахов

17743. Новый метод запаивания в вакууме сосудов из кварца. Шнейдмессер (A new method of sealing off-quartz vessels in vacuo. Schneidmesser B.), Vacuum, 1954 (1957), 4, № 4, 489—490 (англ.)

17744. Соединение вольфрамовой проволоки с другими металлами. Чаккетт, Ризбек, Так (A note on joining tungsten wire to other metals. Chackett K. F., Reasbeck P., Tuck D. G.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 12, 505 (англ.)

На W-проволоку, предварительно очищенную в р-ре NaOH, наносят электролизом в 10%-ном р-ре $CuSO_4$ (плотность тока 10—20 *ма см*$^{-2}$, время 10 мин.) слой Cu. После этого W-проволоку припаивают обычным оловянным припоем к другим металлам. Метод обеспечивает хороший электрич. контакт в месте соединения. М. Величко

17745 К. Труды национального симпозиума 1956 г. по вакуумной технологии. Ред. Перри, Дьюрант (National Symposium on Vacuum Technology, Chicago, Ill., Oct. 10—12 1956. Transactions. Eds Perry Edmond S., Durant John H. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 234 pp., ill.) (англ.)

Подробно см. РЖХим, 1957, № 19, стр. 405.

17746 К. Новые приборы и методы в электрохимии. Теория, аппаратура, применение в аналитич. и физ. химии. Делахей П. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит. 1957, 509 стр., илл., 18 р. 65 к.

17747 К. Технические приемы при физических исследованиях. Ангерер. Изд. 11-е, просмотр. Ред. **Эберт** (Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Angerer E. von. 11. durchges. Aufl. Hrsg. Ebert Hermann. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1957, VIII, 368 S., ill., 18,80 DM (нем.)

Подробнее см. РЖХим, 1958, № 1, стр. 522

17748 П. Лабораторная печь (Four de laboratoire) [Soc. d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine]. Франц. пат. 1117574, 24.05.56

В вертикальной высокотемпературной лабор. печи нагреватель состоит из нескольких секций. Секции изготовлены из различных металлов, расположенных в порядке возрастающей т-ры плавления (Cu, Fe, Mo, W) и представляющих собой тонкие пластинки с большой поверхностью отражения, направленной к нагреваемому объекту. Вокруг нагревательных элементов расположен цилиндр из Mo-экранов. Печь окружена цилиндрич. камерой, в которой циркулирует вода для охлаждения, и снабжена сверху трубой со стеклом, через которое возможно наблюдать нагреваемое в-во, помещаемое в лодочке внутри печи. Б. Анваер

17749 П. Прибор для определения точки плавления химических веществ (Appareil pour déterminer le point de fusion des substances chimiques [Établissements Rémy Frères]. Франц. пат. 1108421, 12.01.56

Металлич. блок (Б), цилиндрич. или какой-либо другой формы, сплошной или полый, окружен изолирующим кожухом; в случае полого Б полость также заполняется изолирующим материалом. Термометры вводятся в боковые углубления вблизи верхней части Б. Во время нагревания или охлаждения Б отмечается т-ра, при которой происходит плавление или затвердевание небольшого образца исследуемого в-ва, бросаемого сверху в углубление в центре Б, снабженное крышкой, или непосредственно на поверхность Б. Б. Анваер

17750 П. Прибор для определения точек плавления. Мартен (Dispositif pour la détermination des points de fusion. Martin François) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1116012, 3.05.56

Измерение т-ры плавления производится путем определения точки перегиба на кривой нагревания в приборе, состоящем из горизонтальной стеклянной трубки, к которой припаяна снизу нагреваемая вертикальная трубка. В горизонтальную трубку вдвигается термопара, к горячему спаю которой припаяна чашечка из тонкой Pt или другого металла. В чашечку помещается исследуемое в-во. Если оно может окисляться на воздухе, то через боковой патрубок вводится инертный газ. Продолжительность определения — несколько секунд. Б. Анваер

17751 П. Приспособление для определения и взвешивания ничтожно малых количеств. Сибата (**微量検測装置. 柴田正**). Японск. пат. 8049, 4.11.55

17752 П. Прибор для сравнительных осциллополярографических титрований. Калвода, Мацку (Přístroj ke komparačním oscilopolarografickým titracím. Kalvoda Robert, Macků Jiří). Чехосл. пат. 85778, 15.06.56

Предложенный прибор для осциллополярографич. титрований позволяет получать на экране осциллографа одновременно две кривые функции $dV/dt = f(V)$ для исследуемого и сравнительного р-ров. Титрование проводят до получения сходных кривых. Два капельных электрода изготовлены из двух одинаковых капилляров. Н. Туркевич

17753 П. Прибор для быстрого и одновременного определения количества серы и углерода в металле. Маэкава (**金属中の硫黄及炭素の迅速同時定量装置. 前川俊一**) [**神戸工業株式會社**, Кобэ Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 8400, 18.11.55

См. также: Установка для исслед. спектров испускания газов, находящихся при комнатной температуре 16795. Рентгеногониометр Вейссенберга 16845. Аппаратура для рентгенографического исследования 16849. Электронный проектор для изучения аллотропич. превращения $\alpha \rightleftarrows \beta$ Zr 16887. Автоэлектронный эмиссионный микроскоп для исследования границ между зернами 16888. Установка для демонстрации инъекции электронов и дырок в кристаллы галогенидов щелочных металлов 16907. Спектрофон для изучения релаксационных процессов в двуокиси углерода 16960. Генератор для получения Ba^{137} из Cs^{137} 16976. Измерение α-активности материалов, содержащих U и Th при помощи сцинтилляционного счетчика 16979. Люминесцентный двухкристальный γ-спектрометр 16980. Каломельный электрод со свободной диффузией 17192. Лабор. установка для восстановления $TiCl_4$ до $TiCl_3$ 17215. Упрощенный прибор для опред. серы в железе и стали 17585. Простые приборы для одновременного опред. некоторых радиоактивных элементов 17607. Аппаратура для опред. кислорода в органич. в-вах и углях 17627

17754 П. Переносный течеискатель. Исии (**携帯用眞空漏り検出器. 石井博**) [**工業技術院長**, Когё Гидзюцуинтё]. Японск. пат. 8046, 4.11.55

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 17755—18176 **№ 6** **25 марта 1958 г.**

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

17755. Синтез катиона *симм*-трифенилциклопропенилия. Бреслоу (Synthesis of the *s*-triphenylcyclopropenyl cation. Breslow Ronald), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5318 (англ.)

Получен новый стабильный ароматич. катион — 1,2,3-трифенилциклопропенилий (I). I является первым известным производным простейшей ароматич. системы циклопропенилия (расчет см. Roberts J. D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4579). Стабильность I, по мнению автора, связана, отчасти, с сопряжением трех фенильных групп с положительным зарядом.

C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, X^- — I; C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, $C \equiv N$ — II

Взаимодействием дифенилацетилена с нитрилом фенилдиазоуксусной к-ты синтезирован ковалентный нитрил 1,2,3-трифенилциклопропенкарбоновой-2 к-ты (II), т. пл. 145—146°. При обработке эфиратом BF_3 в присутствии следов воды II превращается в в-во с т. пл. ~ 300° (разл.), являющееся смесью I ($X = BF_4$) и I ($X = BF_3OH$); не растворимо в эфире, хлороформе, бензоле, но растворимо в CH_3OH; при действии KCN образуется снова II. Пикрат I ($X = C_6H_2N_3O_7$), т. пл. 195—196°, разлагается в спирт. р-ре при стоянии, что объясняется, по мнению автора, напряженностью трехчленного цикла. Ю. Корешков

17756. Исследования в области соединений, меченных C^{14} и N^{15}. Сообщение VI. Новый метод изучения двойственной реакционной способности и таутомерии. I. Исследование триазеновой (диазоаминной) системы. Шемякин М. М., Майминд В. И., Гомес Э., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1842—1849

Предложен новый метод изучения реакционной способности и таутометрии. Он применим к симметричным системам типа A = B—AX (B = A или B ≠ A) и заключается в том, что у изучаемого соединения один из крайних атомов A метится соответствующим изотопом, затем с этим в-вом проводится несколько р-ций, при которых могла бы проявиться двойственная реакционная способность или таутомерия и, наконец, у каждого из крайних атомов A в полученных продуктах определяется изотопный состав. В случае таутомерии изотопный состав будет одинаковым, в случае перенесения реакционного центра или замещения атома X изотопный состав будет различным. Этим методом изучалась триазеновая система —N=N—NH—. На примере $C_6H_5N{=}N{-}N^{15}HC_6H_5$ (I) и $C_6H_5N{=}N^{15}{-}NHC_6H_5$ (II). I получали с выходом 90%, исходя из фталимида N^{15} через антраниловую-N^{15} к-ту и $C_6H_5N^{15}H_2$, который быстро добавлялся к диазораствору (pH 4,4—7,6), полученному из $C_6H_5NH_2$ и $NaNO_2$. II синтезировали аналогично, используя для введения метки $NaN^{15}O_2$. Были проведены следующие р-ции: I (или II) $\xrightarrow{CH_3COOH}$ $C_6H_5N{=}N{-}C_6H_4NH_2$ (1); $I_{(тв.)}$ $\xrightarrow{HCl\ или\ t^\circ}$ $C_6H_5NH_2 + N_2$ (2); I + $(C_6H_5)_2C{=}C{=}O \rightarrow C_6H_5N{=}N{-}N(C_6H_5)COCH(C_6H_5)_2$ (3). Во всех р-циях для I наблюдалось выравнивание исходной метки. В контрольном опыте с II (р-ция 1) выравнивания метки не происходило. Одинаковые результаты получаются независимо от значения pH среды (4,4—7,6), при котором происходит синтез I. Приведенные данные свидетельствуют о таутомерных превращениях I. Поскольку р-ция (2) исключает возможность появления таутомерии, последняя возникает, видимо, еще в момент синтеза I и, следовательно, I является равномолекулярной смесью $C_6H_5N{=}N{-}N^{15}HC_6H_5$ и $C_6H_5NHN{=}N^{15}C_6H_5$. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 19284. К. Вацуро

17757. Некоторые наблюдения в ряду замещенных 5-аминотиатриазолов. Скотт (Some observations on substituted 5-aminothiatriazoles. Scott Francis L.), Experientia, 1957, 13, № 7, 275—276 (англ.; рез. нем.)

На основании изучения ИК-спектров (отсутствие полосы поглощения 2180—2160 *см*$^{-1}$) тиокарбамилазидам $RNHC({=}S)N_3$ (I) (РЖХим, 1957, 37679) приписана циклич. структура тиатриазольного типа $RNHC{=}NN{=}NS$ (II). Ранее предполагалось, что II ($R = C_6H_5$) перегруппировывается в HCl в 2-аминобензтиазол (III) через промежуточный 2-бензтиазолилазид (IV). Однако IV в HCl (20 мин., кипячение) III не дает, что подтверждает строение II. Предложена схема превращения II в III. II ($R{=}C_6H_5$) или его арильное производное восстанавливается HCl с разрывом связей S—N и

S—C=NH, NH, R — V

N—N и образованием C=S до арилтиомочевины, выделяющийся хлор окисляет II в (V), который перегруппировывается в III. Этот механизм подтвержден на примере р-ции 5-*n*-толиламинотиатриазола с HCl. При этом выделены 2-амино-6-метилбензтиазол, выход 36%,

n-толилтиомочевина, выход 4%, сера, выход 5%, и неидентифицированное в-во $C_{16}H_{19}N_4SO$, выход 3%, т. пл. 136—137°. При добавлении небольшого кол-ва MnO_2 к кипящему р-ру II ($R=C_6H_5$) в HCl сера не образуется, выход III 8%. В. Якерсон

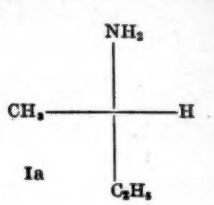
17758. Кислотное расщепление формазана. Изучение строения этого класса соединений. Ерхель, Вотицкий (Die Säurespaltung der Formazane. Ein Beitrag zur Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungsklasse. Jerchel Dietrich, Woticky Walter), Liebigs Ann. Chem., 1957, **605**, № 1-3, 191—200 (нем.)

С целью изучения строения замещ. формазанов (I) исследовано кислотное расщепление (КР) I в бензотриазин (II) и ариламин (среда лед. CH_3COOH, обработка конц. H_2SO_4, H_3PO_4 или HCl) и влияние заместителей в N-фенильном ядре I. Заместители COOH, Cl, NO_2 в пара-положении N-фенильного ядра способствуют образованию незамещ. II; CH_3, OCH_3, C_6H_5 вызывают образование замещ. II. Различие в КР обусловлено тем, что в случае, напр., COOH, смещение электронной

плотности к O COOH-группы приводит к расщеплению связи N—NH, а появляющийся положительный заряд на атоме N облегчает электрофильную р-цию замещения в орто-положение. Если вместо H COOH-группы одного бензольного кольца и в пара-положении второго стоят группы CH_3, OCH_3, C_6H_5, то образуется анилин и 6-замещ. II. КР N-*n*-нитрофенил-N′,C-дифенилформазана дает кроме трифенилбензо-1,2,4-триазина также 2-нитрофеназин. Для исключения влияния заместителей изучено КР меченного C^{14} N,N′, C-трифенилформазана (III), при этом образуется фенилбензотриазин, содержащий половину введенной мол. радиоактивности. Расщепление III протекает симметрично. Каталитич. гидрирование III приводит к ω-фенилбензамидразону, также содержащему половину мол. радиоактивности III. Результаты КР и каталитич. гидрирования показывают, что синтезированные различными путями несимметрич. I идентичны. Это вызвано таутомерным переходом, характеризующимся незначительной энергией. Для симметрично замещ. I предлагается мезомерная структура. III получен или из фенилгидразона бензальдегида и диазотированного анилина-C^{14} (выход 83%, т. пл. 174—175°) или из фенил-C^{14}-гидразона бензальдегида и диазотированного анилина (выход 50%). Анилин-C^{14} получен из *м*-динитробензола-C^{14} через *м*-нитроанилин-C^{14} и нитробензол-C^{14}. В. Якерсон

17759. Изотиоцианаты. XXVII. Абсолютная конфигурация оптически активного 2-бутиламина и 2-бутилизотиоцианата. Кер, Хансен (Isothiocyanates. XXVII. The absolute configuration of optically active 2-butylamine and 2-butyl isothiocyanate. Kjaer Anders, Hansen Svend Erik), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 5, 898—900 (англ.)

Авторы установили конфигуративную связь (+)-2-бутиламина (I) с полученной окислением (—)-2-метилбутанола (+)-2-метилмасляной к-той (II). Из 65 *г* (+)-II, $[\alpha]^{21}D$ +19,6° (без р-рителя), d_4^{21} 0,937, 600 *мл* CH_3OH с 5 каплями H_2SO_4 получено 44 *г* метилового эфира (+)-II, т. кип. 115°, $n^{25}D$ 1,3916, d_4^{22} 0,888, $[\alpha]^{22}D$ + 23,6° (без р-рителя), $[\alpha]^{21}D$ +26,0° (*c* 1,8; CH_3OH). Из 30 *г* этого эфира кипячением с гидразингидратом получено 29 *г* гидразида (+)-II, т. пл. 96° (возгонка), $[\alpha]^{22}D$ +41,3° (*c* 2,6; вода). Из 28 *г* гидразида действием HNO_2 получен уретан (масло), который кипятился 10 час. с 20%-ной HCl, получен хлоргидрат (+)-I, т. пл. 152—153°, $[\alpha]^{19}D$ —1,05 (*c* 13,3; вода); свободный (+)-I, т. кип. 62,5°, $n^{25}D$ 1,3853, $[\alpha]^{22}D$ +6,1° (без р-рителя). Поскольку известно, что перегруппировка Курциуса идет без изменения конфигурации, то ф-ла Ia



выражает абсолютную конфигурацию (+)-I (ср. Bijvoet I. M., и др., Nature, 1951, 168, 271). Сообщение XXV см. РЖХим, 1958, 14612. В. Потапов

17760. Стереохимия 2,3-дихлор-*n*-диоксанов. Саммербелл, Ланк (The stereochemistry of the 2,3-dichloro-*p*-dioxanes. Summerbell R. K., Lunk Hans E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4802—4805 (англ.)

Показано, что вопреки ранее полученным данным (Umhoefer R. R., Lappin G. R., Northwestern University, диссертации, 1948 и 1946 гг.) в-во, т. пл. 53°, синтезированное фотохлорированием *n*-диоксана (I) в CCl_4 является не 2,2-дихлор-*n*-диоксаном (II), а *цис*-2,3-дихлор-*n*-диоксаном (*цис*-III). Это доказано: а) синтезом II путем отщепления HCl от III и последующего присоединения HCl к образовавшемуся 2-хлор-*n*-диоксену (IV); б) гидролизом (вода, 1 час, 100°) *цис*-III до глиоксаля и этиленгликоля (V); в) образованием диацетата с т. пл. 104° (из эф.), выход 79%, при действии CH_3COOAg (в C_6H_6; 15—20°, 24 часа). Показано, что при хлорировании I в CCl_4 или без р-рителя (при ⩽75° за 4 часа) образуется 35—40% *цис*-III и 65—60% *транс*-III, т. пл. 31° (давно описан). Смеси стереоизомерных III анализировали с помощью ИК-спектров ($\lambda_{макс.}$ 10,55 μ *цис;* 11,42 μ *транс*). В присутствии $AlCl_3$ и $SOCl_2$, а также при нагревании *цис*-III переходит в *транс*-III, чем объясняется отсутствие *цис*-III в продуктах хлорирования кипящего I. III, т. пл. 31°, приписана *транс*-конфигурация на основании большей его устойчивости, более низкой т-ры кипения и частичного разделения на оптич. антиподы. В большинстве случаев *цис*-III реагирует так же, как *транс*-III: с C_6H_5MgBr образует 2,3-дифенил-*n*-диоксан, т. пл. 46—48°, выход 20%; с V (кипячение в C_6H_6) образует *транс*-1,4,5,8-тетраоксадекалин (VII) и би-1,3-диоксациклопентил (доказаны ИК-спектрами; в присутствии пиридина образуется только VII). Предполагается, что р-ции идут через карбониевый ион. Гидролиз *цис*-III водой в диоксановом р-ре идет в 14 раз быстрее, чем *транс*-III; для *транс*-III *k* 4,03·10^{-4} сек$^{-1}$. Энергия активации *цис*-III 19 900 *кал*, *транс*-III 21310 *кал*. Исследована (поляриметрически) кинетика гидролиза (—)-III, сопровождающегося потерей оптич. активности; *к* 5,55·10^{-4} сек.$^{-1}$ при 25° в 50%-ном водн. I. Отклонение от величин, полученных для *транс*-III другими методами объяснено одновременно идущей рацемизацией. Нагреванием (200°) 1 моля III и 149 *г* $(CH_3)_2NC_6H_5$ синтезирован IV, выход 46%, т. кип. 38—39°/12 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,4685. Через 0,36 моля IV в 50 *мл* $CHCl_3$ пропускают ток сухого HCl (газа) (—5°, 2,5 часа; 5 ммолей/мин.), выход II 57%, т. кип. 45—50°/4 *мм*, 33—35°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4797 (самопроизвольно отщепляет HCl). II гидролизуют (вода; 100°) до *n*-диоксанона (идентифицирован по ИК-спектру). Взаимодействием C_6H_5MgBr (из 0,064 моля C_6H_5Br и 1,6 *г* Mg в 30 *мл* эфира) с 0,032 моля II в 20 *мл* эфира получают 2,2-дифенил-*n*-диоксан, выход 57%, т. пл. 119—120°. В кипящую смесь 50 *мл* I и 50 *мл* CCl_4 пропускают (4 часа, т-ра 83—90°; 6 ммолей/мин.) Cl_2, удаляют

избыток его и HCl, добавляют 50 *мл* пентана + эфира (2 : 1) и охлаждают, выход *цис*-III 25%. В р-р 0,05 моля *п*-диоксена в 50 *мл* CCl_4 пропускают Cl_2 (—15°, 20 мин.; 3 ммоля/мин.) и получают 60% *цис*- и 40% *транс*-III (*цис*-III выделяют кристаллизацией). Прибавляют 0,01 моля $C_6H_5JCl_2$ к р-ру 0,01 моля *п*-диоксена в CCl_4 (кипячение 1 час) и полученную смесь анализируют с помощью ИК-спектров, получено 95% *транс*-III. 0,038 моля бруцина и 0,051 моля *транс*-III в 100 *мл* CCl_4 нагревают 8 дней при 60°, причем получают после удаления бруцина (—)-*транс*-III, т. пл. 28—30°, $[\alpha]^{25}D$ —36°, более устойчивый в условиях р-ции, чем (+)-стереоизомер. В тех же условиях *цис*-III не дает оптически активного в-ва. Н. Волькенау

17761. Асимметрический катализ внутримолекулярной реакции Канниццаро. Францен (Asymmetrische Katalyse der intramolekularen Cannizzaro-Reaktion. Franzen Volker), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 2036—2039 (нем.)

Показано, что (+)-N-метил-N-(α-метил-β-фенилэтил)-цистеамин (I) и (—)-α-пиперидилметилмеркаптан (II) катализируют превращение фенилглиоксаля в метанольном р-ре в атмосфере N_2 в метиловый эфир (+)-миндальной к-ты, образующийся с 7,7%-ным выходом. I, т. кип. 146—147°/15 *мм*, $[\alpha]D$ +8,7° (*c* 4,9; CH_3OH), синтезирован нагреванием (6 час., 90°) (+)-2-метиламино-1-фенилпропана с этиленсульфидом; II, т. кип. 104—105°/16 *мм*, $[\alpha]D$ —34,9° (*c* 0,15; CH_3OH),—восстановлением метилового эфира (+)-пипеколиновой к-ты эфирным р-ром $LiAlH_4$ в α-пиперидилметанол, т. кип. 114°/14 *мм*, $[\alpha]D$ —10,7° (*c* 14,8; CH_3OH), превращенный нагреванием с тиомочевиной и HBr и обработкой полученной смеси р-ром NaOH в II. Л. Щукина

17762. Электронная теория степени влияния заместителей в бензольном кольце. Эндер (Elektronentheorie der Rangordnung der Benzolsubstituenten. Ender Fritz), Chemiker- Ztg, 1957, **81**, № 18, 589—603 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Подробно рассмотрено влияние эффекта поля и электронного эффекта заместителей в бензольном кольце. Приведен следующий ряд заместителей в последовательности возрастания их дезактивирующего влияния: $NR_2 < NH_2 < OC_2H_5 < OCH_3 < OCOCH_3 < J < (Cl, Br, F) < CH_3 < CH_2CH_3 < CH(CH_3)_2 < C_6H_5 < CH_2Cl < CHCl_2 < C(CH_3)_3 < H < CCl_3 < COO^- < CONH_2 < COOR < COOH < COOCOCH_3 < COJ < COCl(Br, F) < COCH_3 < CHO < SO_3H < CN < NO_2 < N^+R_3$. М. В.

17763. Влияние заместителей на силу ферроценкарбоновых кислот. Несмеянов Ник. А., Реутов О. А., Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 3, 518—521

Изучено влияние заместителей на величину констант диссоциации ферроценкарбоновых к-т. Взаимодействием 0,0205 моля метилового эфира ферроценкарбоновой к-ты (I) с 0,03 моля CH_3COCl и 0,037 моля $AlCl_3$ в CCl_4 (1 час, 15—20°) получен метиловый эфир 1-ацетилферроценкарбоновой-1′ к-ты (II), выход 58%, т. пл. 92,5—94,5° (из лигр.). II омылен (20%-ная NaOH) до 1-ацетилферроценкарбоновой-1′ к-ты (III), т. пл. 153—155° (из бзл.). Строение III доказано окислением ее с помощью J_2 в пиридине до заведомой ферроцендикарбоновой-1,1′ к-ты (IV), выход 0,1 *г*; диметиловый эфир (V), т. пл. 114—115° (из CH_3OH). 7 *г* III в 50 *мл* CH_3COOH восстановлены Zn/Hg (из 20 *г* Zn и 1,5 *г* $HgCl_2$) и 40 *мл* HCl (70°, 2,5 часа) до 1-этилферроценкарбоновой-1′ к-ты (VI), выход 70%, т. пл. 75,5—77,5° (из сп.). Метиловый эфир 1-бутирилферроценкарбоновой-1′ к-ты (VII), выход 45%, т. пл. 54,5—55,5°, получен так же, как II. Омыление VII привело к 1-бутирилферроценкарбоновой-1′ к-те (VIII), т. пл. 114—115° (из CH_3OH). Строение VIII подтверждено ИК-спектром. Восстановлением VIII (Zn/Hg, HCl) получена 1-*н*-бутилферроценкарбоновая-1′ к-та (IX), выход 74%, т. пл. 73—74,5° (из CH_3OH). Неполным гидролизом 0,015 моля V (0,015 моля NaOH, 2 *мл* воды, 60 *мл* CH_3OH; нагревание 50 мин.) получен монометиловый эфир IV (X), выход 24,5%, т. пл. 147,5—149,5°. Определены потенциометрически константы диссоциации ($K_{дис}$) следующих к-т (в 68%-ном CH_3OH; 20°): *н*-C_3H_7COOH, $K_{дис.}$, $10^6 = 0,3$ ($pK_{дис} = 6,52$); IX, 0,31 (6,50); VI, 0,37 (6,43); ферроценкарбоновой к-ты (XI), 0,51 (6,29); X, 0,83 (6,08); VIII, 1,13 (5,95); III, 1,25 (5,91); C_6H_5COOH, 1,17 (5,93). Полученные данные показывают, что введение алкила в незамещ. цикл XI понижает $K_{дис.}$, а введение электроноакцепторного заместителя повышает ее. Влияние заместителей передается из одного C_5H_5-цикла в другой через атом Fe, причем оно сравнимо с влиянием пара-заместителя на $K_{дис.}$ замещ. бензойных к-т. Передача влияния из кольца в кольцо подтверждена конкурирующим сульфированием диоксансульфотриоксидом (1 час 5°, 16 час. 15—20°); ферроцена и XI в 250 *мл* дихлорэтана, в результате которого получено 94% неизменной XI и ферроценсульфокислота (бензилтиурониевая соль, т. пл. 219—221°). Этот результат доказывает, что дезактивирующее влияние HOOC-группы передалось и в соседнее кольцо. Аналогичным сульфированием I (0°, 24 часа) получен после этерификации (CH_2N_2) диметиловый эфир ферроценсульфокарбоновой к-ты, выход 34%, т. пл. 93—95° (из CH_3OH). Так же сульфируется XI. Н. В.

17764. Реакции *бис*-органомагниевых соединений. I. Влияние сольватации на енолизацию. Гатри, Спенсер, Райт (Bis-organomagnesium reactions. I. Effect of solvation on enolization. Guthrie C. A., Spencer E. Y., Wright George F.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 8, 873—878 (англ.)

С целью определения координационного эффекта ряда р-рителей на R_2Mg (I), использована р-ция I с бензоином (II) в различных средах, в процессе которой образуется енолят. Р-ция протекает по схеме: I + II → $C_6H_5COCH(C_6H_5)OMgR$ (III). III перегруппировывается в $OC(C_6H_5)=C(C_6H_5)O(H) \rightarrow MgR$, который теряя RH, превращается в ендиолят $OC(C_6H_5)=C(C_6H_5)OMg$ (IV). С другой стороны, III со второй молекулой I может дать $RMgOC(H)(C_6H_5)CR(C_6H_5)OMgR$ (V), который при гидролизе водой превращается в $C_6H_5(R)$-$C(OH)CH(OH)C_6H_5$ (VI), тогда как IV при гидролизе регенерирует II. Реакционная смесь окрашена в красный цвет, что приписано наличию IV. Действие O_2 на IV приводит к Mg-соли бензойной к-ты (VII — к-та), при этом V остается без изменения и продуктами р-ции являются VI и VII. При проведении р-ции II с I (R = CH_3) в смеси эфира и диоксана (VIII) найдено, что соотношение VI и VII зависит от порядка смешения реагентов. Так, выход VI выше, если II добавляется к I и, наоборот, недостаток I способствует образованию ендиолята IV (76% VI и 14% VII в первом случае, 67% VI и 21% VII во втором). При проведении р-ции II с I (R = C_6H_5) в смеси эфира и VIII выделено 6% VII и 20% VI. II и I (R = C_2H_5) дали 4,3% VII и 37% VI. Р-ция между II и I (R = CH_3) проведена в C_6H_6, 2,5-диоксагексане (IX) и в смеси эфира с VIII. В первом случае замечена более глубокая окраска реакционной смеси, по сравнению с таковой в смеси эфира с VIII. При проведении р-ции в IX окраски не появляется совсем, но замечено разогревание. Выходы VII и VI 8 и 79% соответственно. Отсутствие окраски согласуется с сильной сольватирующей способностью IX. Полученные результаты свидетельствуют о существовании координационного действия р-рителя на I, но значительно более слабого по

сравнению с действием на RMgX. Это отражается, в общем, и на сходстве р-ции I с II во всех трех р-рителях. R_2Mg готовили добавлением VIII к эфирному р-ру RMgX. Для удаления следов VIII и эфира в-ва нагревали под N_2 при 150—160° при 12 *мм*. К 0,001 моля II в 15 *мл* сухого C_6H_6 сразу добавляли 0,015 моля I (R = CH_3). Через 18 час. пропускали ток O_2 в течение 10 час. Смесь выливали на лед с H_2SO_4 и извлекали эфиром. Экстракт промывали $NaHCO_3$. Получен VI (R = CH_3), выход 92%. Из р-ра $NaHCO_3$ выделено 8,5% VII. К. Вацуро

17765. Алкилирование двухфункциональных анионов. Пограничный случай между S_N 1 и S_N 2 реакциями. Пфроммер (Die Alkylierung ambifunktioneller Anionen. Ein Grenzlinienfall zwischen S_N 1 und S_N2. Pfrommer Friedrich), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 14, 457—461 (нем.)

Обзор. На примере р-ций образования и алкилирования алифатич. нитросоединений рассматриваются механизмы р-ций соединений с двойственной реакционной способностью. Библ. 31 назв. М. В.

17766. Реакции замещения у насыщенного атома углерода. Ван Вэнь (飽和碳原子取代反應歷程. 王文), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1957, № 10, 17—23 (кит.)

Краткий обзор механизмов нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения. М. В.

17767. Реакции органических соединений с перекисью водорода. 1, 2. Манли (Organic reactions with hydrogen peroxide 1, 2. Manly T. D.), Chem. Prod., 1957, 20, № 10, 399—401; № 11, 457—460 (англ.)

Краткий обзор. Рассматриваются ионные и радикальные р-ции: эпоксидирование, гидроксилирование, распад перекисей, полимеризация и др. Библ. 30 назв. М. В.

17768. Исследование образования α-хлорэтилового эфира с помощью изотопа кислорода O^{18}. Краух, Вестер (Zur Bildung von α-Chloro-äthyläther, eine Studie mit dem Sauerstoffisotop O^{18}. Krauch H., Vester F.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 18, 491—492 (нем.)

При р-ции CH_3CHO^{18}, спирта и HCl (газ) выделены $CH_3CHClOC_2H_5$ (I) (70—80%), спирт, CH_3CHO, вода и этилацетат (3%). Анализ O^{18} показал, что при образовании I связь C—O в спирте сохраняется, а кислород CO-группы в CH_3CHO отщепляется по схеме:

$$CH_3CHO^{18} \xrightarrow{H^+} CH_3C^+HO^{18}H \xrightarrow[-H^+]{C_2H_5OH} CH_3CH(O^{18}H)OC_2H_5 \xrightarrow[-OH^-]{+Cl^-} I + H_2O^{18}.$$

Т. Шаткина

17769. Кинетика гидролиза ацетонитрила, катализированного ртутными солями. Травальи (Cinetica dell'idrolisi dell'acetonitrile catalizzata dai sali mercurici. Travagli Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 6, 682—687 (англ.)

Исследована кинетика гидролиза ацетонитрила (I) при действии 3 н. H_2SO_4 в отсутствие или присутствии HgO (0,1%) при 75, 80, 85, 90 и 95°. Во всех случаях процесс омыления I проходит как р-ция 1-го порядка с $E_{акт}$ и lg A, равными соответственно 26 100 *кал* (18 800 с HgO) и 9,9 (6,3 с HgO). Каталитич. эффект Hg^{2+} вероятно состоит в образовании промежуточного неустойчивого комплекса из эквивалентных кол-в I и $HgSO_4$. С. Завьялов

17770. Механизм синтеза амидов и нитрилов из жирных кислот и аммиака. IV. Механизм и скорость реакции образования нитрилов из жидких амидов. Кита, Одзука, Сугахара (液相における高級脂肪族アミドの分解によるニトリルの生成速度, ならびにそ機構. 高級脂肪酸のアミノ化に關する研究. 第1報. 喜多久博, 大塚俊三, 菅原悟郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 710—712 (японск.)

Изучена кинетика образования нитрилов и к-т при нагревании амидов лауриновой и стеариновой к-т при 200, 250, 300 и 320°. Установлено, что р-ция имеет первый порядок относительно конц-ии амида. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 37537. Н. Швецов

17771. Изучение механизма реакций при термической обработке мочевины под давлением образующихся газов. Жучкова К. И., Тр. Научн. студ. о-ва. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, вып. 1, 84—89

Изучена кинетика превращения мочевины (I) при 132—140° (15—180 мин.) под давлением образующихся газов. При этом I изомеризуется в цианат аммония (II), обратимо разлагающийся на циановую к-ту (III) и NH_3. III с I дает биурет (IV) (обратимая р-ция), а часть III полимеризуется в циануровую к-ту (V), которая аминируется NH_3, давая аммелид (VI), аммелин (VII) и меламин (VIII). Образование VI и VII протекает почти с одинаковой скоростью, начиная с 200°, VIII — с 270°. Одновременно увеличивается содержание карбоната аммония (IX) вследствие разрушения I и II водой, выделяющейся при аминировании V, что снижает выход VIII. Приведены графики содержания I—IX в зависимости от длительности р-ции. В. Райгородская

17772. О термической диссоциации органических соединений. Сообщение XIII. Влияние величины цикла на скорость термической диссоциации циклополиметиленмочевины. Одзаки, Мукаияма, Уно (On the thermal dissociation of organic compounds. XIII. The effect of ring size on the rate of the thermal dissociation of cyclopolymethyleneureas. Ozaki Shoichiro, Mukaiyama Teruaki, Uno Keikichi), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4358—4360 (англ.)

Изучена кинетика термич. диссоциации $\overline{CONH(CH_2)_{n-3}NH}$ (I) ($n = 5,6,7,8,11,13,15,17$) в хлоруксусной к-те (II) при 139,5° (по выделению CO_2 ранее описанным методом, РЖХим, 1956, 19114) (Р-ция протекает по схеме: I → $H_2N(CH_2)_{n-3}NCO$ (III); III+2II → $ClCH_2CONH(CH_2)_{n-3}NHCOOCOCH_2Cl$ → $ClCH_2CONH(CH_2)_{n-3}NHCOCH_2Cl + CO_2$). Скорость р-ции возрастает в зависимости от размера циклов в ряду $n = 5,6 < 15 < 17 < 13 < 11 < 7 < 8$. Так как в р-циях S_N 1, S_N 2 и в р-циях свободнорадикального типа с наибольшей скоростью реагируют 5- и 7-членные циклы, с наименьшей — 6-членные, а в р-циях карбонильного типа наблюдается обратная картина, то полученное соотношение скоростей авторы считают подтверждением того, что диссоциация I протекает по механизму иного типа (РЖХим, 1956, 78009) — через двойной перенос протона с размыканием кольца и изменением координационного числа двух атомов азота от 3 до 2 и от 3 до 4 соответственно. I получены р-цией $OCN(CH_3)_{n-3}NCO$ с водой в ацетоне и имеют следующие т-ры плавления (первая цифра *n*): 5, 129; 6, 258; 7, 172—173; 8, 238; 11, 159; 13, 190—191; 15, 201—202; 17, 195—196. Циклы с $n = 9$ и 10 при этом не образовывались. Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 65994. А. Дулов

17773. Химические эффекты, вызванные стерическими напряжениями. 13. Кинетика реакции боргидрида натрия с карбонильными группами. Подходящий объект для исследования реакционной способности альдегидов. Браун, Уилер, Итикава (Chemical effects of steric strains. 13. Kinetics of the reaction of sodium borohydride with carbonyl groups. A convenient tool for investigating the reactivities of aldehydes and ketones. Brown H. C., Wheeler O. H.,

Ichikawa K.), Tetrahedron (Internat. J. Organ. Chem.), 1957, 1, № 3, 214—220 (англ.)

Изучено восстановление RCOR′ действием $NaBH_4$ в *изо*-C_3H_7OH. Скорость р-ции пропорциональна конц-иям реагентов; лимитирующей ступенью является, вероятно, р-ция $RCOR' + NaBH_4 \rightarrow Na[RR'CHOBH_3]$ (указаны заместители R и R′, $E_{акт}$ в *ккал/моль*, $\Delta S_{акт}$ *ккал/моль град*): CH_3, CH_3, 9,3, —39,1; C_6H_5, CH_3, 12,2, —32,4; C_6H_5, H, 8,0, —34,8; C_6H_5, H, 13,6, —27,7. По мнению авторов в момент нуклеофильной атаки BH_4^- нарушается сопряжение карбонильной группы с бензольным кольцом, причем становится возможным вращение фенильной группы. Этим, вероятно, объясняется последовательное увеличение $E_{акт}$ и $\Delta S_{акт}$ при замещении в ацетоне метильных групп фенильными. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 4224. А. Савицкий

17774. Исследование в области реакции Дикмана. I. Синтез *о*-фениленуксусной-β-пропионовой кислоты и ее эфира, меченных C^{14} в карбоксильной группе остатка пропионовой кислоты. Вульфсон Н. С., Иодко М. О., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 486—488

Смесь 0,1 моля 3-бромнафтола-2 (I) (получение см. Fries, Schimmelschmidt, Liebigs, Ann. Chem., 1930, 484, 261, 264, 268) в 200 *мл* этиленгликоля, содержащего 100 *г* воды, 0,1 моля $NaC^{14}N$, 0,5 *г* $Cu(CN)_2$ и 0,1 *г* порошка Cu кипятят при размешивании 15 час. (140—150°), добавляют 200 *мл* воды, нейтрализуют 10%-ной HCl до pH 6,8—7,0, отделяют I, водн. р-р нагревают до кипения, подкисляют 10%-ной HCl, выход 2-оксинафтойной-3-($C^{14}OOH$) к-ты (II) 10,5%, т. пл. 216—218° (из 50%-ного сп.). 0,05 моля II в 140 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ + + 1,4 *г* воды приливают к р-ру $C_5H_{11}ONa$ (из 16,7 *г* Na и 40 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$) за 30 мин. при 140°, кипятят 6 час., выливают в 90 *мл* воды, подкисляют конц. HCl, отделяют II, извлекают эфиром *о*-фениленуксусную-(β-пропионовую-$C^{14}OOH$) к-ту (III), выход 53%. К 10,4 *г* III в 50 *мл* спирта приливают 20 *мл* C_6H_6, 0,4 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят, отгоняя воду и спирт, к остатку приливают 10%-ный р-р соды, эфиром извлекают диэтиловый эфир III, выход 77%, т. кип. 191—193°/15 *мм*. Г. Анорова

17775. Исследование в области реакции Дикмана. II. Механизм реакции циклизации диэтилового эфира *о*-фениленуксусной-β-пропионовой кислоты. Степанов Ф. Н., Иодко М. О., Вульфсон Н. С., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 489—492

Изучено направление циклизации *о*-$(C_2H_5OOCCH_2)$-$C_6H_4(CH_2)_2COOC_2H_5$ (см. пред. реф.), которая может протекать в двух направлениях, приводя к образованию либо 1-, либо 3-карбэтокситетралона (Iа или Iб). При кетонном расщеплении I получается β-тетралон (II) и CO_2. Исходя из *о*-$C_2H_5OOCCH_2C_6H_4(CH_2)_2C^{14}OOC_2H_5$ получен I (а или б) и подвергнут кетонному расщеплению. Найдено, что вся активность, весь C^{14} оказался в II, тогда как CO_2 практически был не радиоактивен. Следовательно, циклизация протекает с образованием Iа. Проведено метилирование Na-производного I CH_3J с последующим кетонным расщеплением, в результате чего получен 1-метил-β-тетралон (III). Это не позволяет сделать вывод о строении I как Iа, поскольку CH_2-группа в положении 1 у Iб очень активна, поэтому III может образоваться и из Iб. К. Вацуро

17776. Аллильная перегруппировка в ряду дизамещенных гексадиенов. Мартине (Transposition allylique dans la série des hexadiènes disubstitués. Martinet Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 12, 1014—1016 (франц.)

Приведен вероятный механизм р-ции двойного обмена, сопровождающегося аллильной перегруппировкой, для 3,4-дизамещ. гексадиенов-1,5 (тип А). С помощью этого механизма объяснено, почему из 9 возможных изомерных продуктов образуется только 2: *транс*-1,2-дизамещ. гексадиен-3,5 (тип. Б) и *транс-транс*-1,6-дизамещ. гексадиен-2,4 (тип В). Высказано предположение, что А вступает в р-цию двойного обмена с реагентом RY, будучи поляризован: $C_{(6)}H_2 = C_{(5)}HC_{(4)}H(X)C^+_{(3)}H(X^-)C^-_{(2)}H \cdots C^+_{(1)}H_2$ (р-ция идет или через карбониевый ион или через реакционный комплекс А с Y^-). Приведена пространственно наиболее выгодная форма поляризованного А и показано, что из соображений электростатич. и стерич. Y^- скорее всего атакует $C_{(1)}$, в результате чего после аллильной перегруппировки образуется промежуточный продукт $CH_2{=}CHCHXCH{=}CHCH_2Y$. Этот продукт во второй фазе р-ции тоже переходит в поляризованную форму $C^+H_2 \cdots C^-HC^+H(X^-)C^-H \cdots C^+HCH_2Y$, для которой приведено наиболее выгодное пространственное строение. Из последнего следует, что доступнее всего для атаки Y^-, $C_{(6)}$ и $C_{(2)}$. В результате чего с последующей аллильной перегруппировкой образуется смесь В и Б с преобладанием В. Взаимодействие 3,4-диоксигексадиена-1,5 (I) с хлорирующим агентом подтверждает вышеприведенный вывод. Отмечено, что вопреки работе Фармера (Farmer и др., J. Chem. Soc., 1927, 2339) взаимодействие I с PBr_3 тоже приводит только к *транс-транс*-1,6-дибромгексадиену-2,4 (тип В) и *транс*-1,2-дибромгексадиену-3,5 (тип. Б). Н. В.

17777. Ориентация при хлорировании насыщенных алифатических соединений с нормальной цепью. Магрит, Брейлантс (Les phénomènes d'orientation, dans la substitution par le chlore, chez les aliphatiques saturés à chaîne normale. Magritte Hervé, Bruylants Albert), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 5, 547—561 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Обсуждаются литературные данные по ориентации при хлорировании алканов, галогеналканов, нитрилов, метиловых эфиров, хлорангидридов к-т общей ф-лы $CH_3(CH_2)_nCX$, где $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$; CX равно CH_3, CH_2Cl, COOH, CN, COCCl, $COOCH_3$. Для оценки реакционной способности атомов водорода в различных положениях сравниваются данные по эксперим. определенному распределению (ЭОР) изомеров хлорирования с расчетными данными по статистич. распределению (СР). Авторами рассматриваются две причины отклонения ЭОР от СР: а) нахождение атомов водорода при первичном, вторичном или третичном атоме углерода; б) влияние функциональных групп. Определены «индексы влияния» (ИВ), основанные на данных по хлорированию производных пропана и бутана. ИВ установлены по разности ЭОР и СР с учетом числа функциональных групп. На основании теоретически рассчитанных значений СР и ИВ предсказаны ориентация при хлорировании и соотношение между монохлорзамещ. производных этана, пентана, гексана. В. Якерсон

17778. Кинетика хлорирования ароматических углеводородов в уксусной кислоте. Использование хлористого цинка в качестве катализатора и йодобензолдихлорида в качестве источника галогена. Кифер, Андрюс (The kinetics of aromatic hydrocarbon chlorination in acetic acid. The use of zinc chloride as a catalyst and of iodobenzene dichloride as a halogen source. Keefer R. M., Andrews L. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4348—4353 (англ.)

Изучена спектрофотометрически кинетика взаимодействия Cl_2 с C_6H_6, толуолом (I), *о*-, *м*-(II), *п*-ксилолами и дуролом (III) в присутствии и в отсутствие $ZnCl_2$ (IV), а также $C_6H_5JCl_2$ (V) с мезитиленом и пентаметилбензолом (VI) при 25,2 и 45,3 (45,6°) в

CH_3COOH. Р-ция первого порядка по отношению к Cl_2 (в присутствии и в отсутствие IV) и не зависит от наличия HCl. Различие между хлорированием и ранее изученными р-циями йодирования и бромирования в CH_3COOH, являющимися в отсутствие IV р-циями второго порядка по отношению к галогену и протекающими в присутствии IV с меньшей скоростью, чем хлорирование, авторы объясняют, исходя из общепринятой схемы галоидирования ароматич. соединений через образование π-комплекса $ArH \cdot X_2$ (X_2 — галоген) с последующим разложением этого комплекса электрофильным агентом E: $ArH + X_2 \rightleftarrows ArH \cdot X_2$; $ArH \cdot X_2 + E \rightarrow ArH \cdot X^+ + EX^-$; $ArH \cdot X^+ \rightarrow ArX + H^+$. В случае хлорирования роль E играет р-ритель, так как Cl_2 не проявляет, в отличие от Br_2 и JCl, тенденции к образованию иона X_3^-. При бромировании и йодировании в отсутствие IV роль E играет вторая молекула галогена. В катализированных р-циях Cl_2 обладает наибольшей активностью, по мнению авторов, за счет наименьшей энергии сольватации. IV оказывает на хлорирование, в отличие от бромирования и йодирования, относительно слабое влияние. Равенство энергии активации для хлорирования с IV и без него (для I $E_{акт} = 13,4$ *ккал/моль*) допускает возможность солевого эффекта IV. На примере II и III установлено лишь незначительное влияние стерич. факторов на р-цию. Попытка использования V в качестве мягкого агента для определения скорости хлорирования полиметилбензолов не удалась, так как в этом случае определяющей является скорость диссоциации V на C_6H_5J и Cl_2, что подтверждается близостью энергии активации для хлорирования VI (20,1 *ккал/моль*) и для диссоциации V (20,2 *ккал/моль*). Показано, что V не диссоциирует в неполярных р-рителях (C_6H_6, CCl_4) в течение нескольких часов. При р-ции V с VI получен $C_6Cl(CH_3)_5$, выход неочищ. 67%, т. пл. 153—155°.

А. Дулов

17779. О механизме реакций алкилирования ароматического ядра. Реакции алкилирования бензола в присутствии протонных кислот в качестве катализаторов. Неницеску, Цицейка, Иоан (Despre mecanismul reacţiilor de alchilare ale nucleului aromatic. Reacţii de alchilare ale benzenului, catalizate de acizi protonici. **Neniţescu Costin D., Ţiţeica Şerban, Ioan Viorica**), Studii şi cercetari de chim., 1956, 4, № 3-4, 207—217 (рум.; рез. русск., франц.)

Доклад на Химическом конгрессе в Будапеште в ноябре 1955 г. Изучен механизм конденсации $C_6H_5CH_2OSO_2C_6H_5$ (I) с C_6H_6, протекающей с образованием дифенилметана. Р-ция первого порядка по отношению к I и второго порядка по отношению к бензолсульфокислоте, являющейся катализатором. Скорость р-ции зависит от р-рителя — в толуоле она в 2,6, а в *м*-ксилоле в 6,7 раза больше, чем в C_6H_6. Изучена также кинетика конденсации бензолсульфонатов *n*-метил-, *n*-хлор- и *м*-нитробензиловых спиртов. Скорость р-ции падает в ряду заместителей $n\text{-}CH_3 > H > n\text{-}Cl > м\text{-}NO_2$; $E_{акт}$ соответственно равны 24,90, 14,90, 6,78 и 3,87 *ккал/моль*; $\Delta S_{акт}$ —0,78, —19,9, —43,6, —48,7 *кал/моль град*. Значение константы Хамметта ρ для этой р-ции равно —4,17. $C_6H_5CH_2Cl$, $C_6H_5CH_2Br$ и C_6H_5J также конденсируются с C_6H_6 с образованием дифенилметана, причем авторы считают, что в этом случае р-ция протекает через галониевые соли. Делается заключение, что р-ция ароматич. алкилирования во всех случаях протекает в два этапа, аналогично механизму $S_N 1$.

Резюме авторов

17780. Радикальное и ионное алкилирование ароматического ядра. IV. Бензилирование гваякола, толуола, бензола. Цукерваник И. П., Мельканицкая С. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 885—889

Показано, что термич. бензилирование с помощью хлористого бензила (I) возможно для гваякола (II) (выход бензилгваякола 37,8% при 185—186°), толуола (III) (выход *n*-бензилтолуола 60,5 при 240—280°) и бензола (выход дифенилметана 13,4%), при этом образования дибензила (IV) не наблюдалось. В присутствии меди бензилирование I, II, III идет при 80—90° с выходом 46—76%. Бензилирование бензальдегида и бензойнометилового эфира не идет. На основании отсутствия IV в продуктах бензилирования и отсутствия продуктов бензилирования при нагревании толуола с азобензилом при 200—210° (при этом получились только продукты димеризации и диспропорционирования бензильных радикалов) сделан вывод о гомолитич. протекании р-ции бензилирования I без образования свободных радикалов.

В. Антоновский

17781. Пространственный фактор в реакциях электрофильного замещения ароматических углеводородов. Назаров И. Н., Семеновский А. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 7, 840—850

Изучены соотношения орто- и пара-изомеров, образующихся при нитровании, хлорировании, бромировании и йодировании толуола (I), этилбензола (II) и кумола (III). Соотношение изомеров определялось методом окисления смеси изомеров CrO_3 и HNO_3. Окисление HNO_3 йодпроизводных I, II и III не дало положительных результатов вследствие, по-видимому, частичного окисления йода. Показано, что с ростом объема заместителя в I, II и III за счет пространственных препятствий снижается кол-во орто-изомеров во всех изученных р-циях. Установлено, что кол-во орто-изомера снижается с увеличением объема вводимого галоида. Изучено изменение состава продуктов р-ций в зависимости от методов нитрования и галоидирования. Показано, что при нитровании I, II и III нитрующей смесью, конц. HNO_3 или $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $(CH_3CO)_2O$ соотношение изомеров не зависит от метода нитрования. Авторы считают, что, по-видимому, все эти методы нитрования основаны на участии общего нитрующего агента NO_2^+. Аналогичные результаты получены при бромировании I Br_2 и диоксандибромидом (IV), что указывает на то, что бромирование IV сопровождается диссоциацией IV с образованием брома. Ниже перечислены р-ция, исходный углеводород, % пара- и орто-изомера: нитрование, I, 32,5, 67,5; II, 44,4, 55,6; III, 60,5, 39,5; хлорирование, I, 36, 64; II, 50, 50; III, 63,2, 36,8; бромирование, I, 58,5, 41,5; II, 82,18; III, 89, 11; йодирование, I, 60, 40; II, 95, 5; III, 100, 0.

В. Антоновский

17782. О механизме реакции галоидметилирования. Назаров И. Н., Семеновский А. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 8, 972—975

На основании анализа литературных данных и собственных опытов авторы приходят к выводу, что наиболее вероятным следует считать механизм р-ции галоидметилирования с участием метилольного катиона C^+H_2OH по схеме: $H_2C = O + HCl \rightleftarrows C^+H_2OH + Cl^-$; $ArH + C^+H_2OH \rightarrow ArCH_2OH + H^+$; $ArCH_2OH + HCl \rightarrow ArCH_2Cl + H_2O$. Показано, что CH_2Cl_2 в условиях р-ции хлорметилирования не образуется. Это говорит против механизма с участием C^+H_2Cl. Хлорметилирование бензиловых спиртов показало, что в условиях этой р-ции OH-группа полностью замещается на Cl.

К. Вацуро

17783. Кинетика и механизм диазотирования. XII. Каталитическое действие ионов брома на диазотирование при разных температурах. Шмид, Фуад (Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. XII. Bromionkatalyse der Diazotierung in Abhängigkeit von der Temperatur. **Schmid H., Fouad M. G.**), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 631—638 (нем.)

Изучено диазотирование анилина в присутствии Br^- при 0,15 и 25° (конц-ия $HClO_4$ 0,1—0,2 н.). Уд. скорость р-ции $k = v / [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2] (X^-)$ при $X = Br$ оказывается в 50—100 раз большей, чем в случаях $X = Cl$ (РЖХим, 1955, 28500; 1957, 30025). С помощью данных о равновесиях $C_6H_5NH_2 + H^+ \rightleftarrows C_6H_5NH_3^+$ и $HNO_2 + HX \rightleftarrows NOX + H_2O$ и коэф. активности H_2O и HBr показано, что в лимитирующей ступени $(C_6H_5NH_2 + NOX \rightleftarrows C_6H_5NH_2NO^+ + X^-)$ реакционная способность NOBr больше, чем NOCl. В момент р-ции происходит, вероятно, поляризация анилина и NOX, причем NOBr обладает бо́льшей поляризуемостью, чем NOCl. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 11178. А. Савицкий

17784. **Бромдесульфирование солей ароматических сульфокислот. Сообщение I. Натриевая соль 3,5-дибром-4-оксибензолсульфокислоты. II. Влияние метильной, амино-, метокси- и нитрогрупп.** Каннелл (The bromodesulfonation of aromatic sulfonate salts. I. Sodium 3,5-dibromo-4-hydroxybenzenesulfonate. II. The effect of amino, methoxy, methyl and nitro substituents. Cannell Lawrence G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2927—2932; 2932—2941 (англ.)

I. Взаимодействие Na-соли 3,5-дибром-4-оксибензолсульфокислоты (I) с Br_2 в водн. р-ре при 25° является р-цией нулевого порядка по отношению к тому реагенту (I или Br_2), который брался в избытке, и первого порядка по отношению ко второму реагенту. По УФ-спектру и йодометрически доказано образование имеющего хиноидную структуру промежуточного аниона 2,4,6-трибромциклогексадиен-2,5-он-1-сульфокислоты-4 с периодом полураспада 126 мин. (быстрая обратимая стадия), переходящего в 2,4,6-трибромфенол (ТБФ). В избытке Br_2 кинетика осложнялась дальнейшим взаимодействием ТБФ с Br_2 (аналогично I) с быстрым образованием промежуточного хиноида — 2,4,4,6-тетрабром-2,5-циклогексадиенона, который медленно разлагался на неидентифицированные продукты. Изученная р-ция является примером электрофильного ароматич. замещения, протекающего путем образования промежуточного соединения с хиноидной структурой.

II. Изучено действие Br_2 в водн. р-ре при 0° на соли *n*-замещ. ароматич. сульфокислот, а также на 3,5-дибром-4-оксибензойную к-ту и на *о*-$CH_3OC_6H_4COOH$. В отличие от I (см. сообщение I) р-ции Na-соли 3,5-дибром-4-аминобензолсульфокислоты (II), $CH_3OC_6H_4SO_3Na$ (III) и динатриевой соли 3,5-динитро-4-оксибензолсульфокислоты (IV) подчинялись ур-нию второго порядка, показывая первый порядок в отношении каждого реагента. Скорость р-ций II, III и К-соли 4-метилнафталинсульфокислоты-1 (V) не зависела от кислотности р-ра (различные кол-ва $HClO_4$), что свидетельствует о полной ионизации реагирующих солей. Обратная зависимость скорости от величины кислотности р-ра для IV указывает на образование феноксид-иона. Р-ции замедлялись с ростом конц-ии Br^-, что в случае V могло быть объяснено уменьшением конц-ии Br_2 по р-ции $Br_2 + Br^- \rightarrow Br_3^-$; в случае II, III и IV замедление скорости столь значительно, что необходимо предположить по аналогии с р-цией I образование некоторого кол-ва устойчивого промежуточного соединения с хиноидной структурой на первой, обратимой стадии р-ции: $ArSO_3^- + Br_2 \rightleftarrows Br—Ar—SO_3^- + Br^-$; $Br—Ar—SO_3^-$ (хиноид) $\rightarrow ArBr + SO_3$. В отличие от I, соотношение скоростей здесь таково, что определяющей скорость стадией является при малой конц-ии Br^- — бромирование, а при большой — десульфирование. Заместители делают хиноидную структуру устойчивой благодаря образованию двойной связи с кольцом. Na-соль 3,5-дибром-4-метоксибензолсульфокислоты не вступала в р-цию при 25° и очень слабо реагировала при 98°, что авторы объяснили затруднением в образовании C=O-связи с кольцом (так как атомы Br нарушают копланарность CH_3-группы с кольцом). Влияние R на рост устойчивости хиноидной структуры зависит от энергии активации для разрыва C=R-связи и уменьшается в ряду Br(Cl), CH_3, SO_2O^-, COO^-. А. Дулов

17785. **Механизм реакции 3,5,7-трибромтрополона с азотистокислым натрием.** Яманэ (3,5,7-トリブロムトロポロンと亜硝酸ナトリウムの反應機構. 山根[illegible]二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 860—862 (японск.)

Реакция 3,5,7-трибромтрополона (I) с $NaNO_2$ в присутствии CH_3COONa (см. РЖХим, 1957, 19091) является электрофильным замещением и приводит к образованию 3,7-дибром-5-нитротрополона (II) и небольшого кол-ва 3,5-дибром-7-нитротрополона. II получают и при замене $NaNO_2$ на N_2O_3. Без CH_3COONa с $NaNO_2$ или N_2O_3 замены Br на NO_2 в I не происходит. В 3- или 5-моно- и 3,6- или 3,7-дибромтрополонах замены Br на NO_2 при действии CH_3COONa и $NaNO_2$ не происходит. В результате обработки II конц. HBr или конц. HCl при 140—150° получают I или 3,5,7-трихлортрополон. Н. Швецов

17786. **Подвижность галоидов и влияние галоидов на реакционную способность других атомов и групп атомов в галоидозамещенных органических соединениях. I. Кинетические данные, характеризующие подвижность хлора в 9-хлоракридине, 2-метокси-9-хлоракридине и 3-хлор-9-хлоракридине.** Сапожникова Н. В., Линецкая З. Г. **II. Кинетика щелочного омыления сложных эфиров при пониженной температуре в водно-спиртовых растворах и влияние галоидов в радикале на этот процесс.** Сапожникова Н. В., Киселева О. А., Дариенко Н. И., Линецкая З. Г., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 19—24; 25—33

I. Кинетика р-ции 9-хлоракридина (I) и 2-метокси-9-хлоракридина (II) с лед. CH_3COOH при 40—70° и 3,9-дихлоракридина (III) с 50%-ной CH_3COOH при 10—30° измерена титрованием избытка $AgNO_3$ с предварительным удалением органич. в-в C_6H_6. Энергия активации E для I и III 16 *ккал/моль*, для II 18,9 *ккал/моль*. При 60° I активнее II в 9,25, а не в 79 раз (как следует из различия E), что свидетельствует о влиянии предэкспоненциального множителя. Скорость р-ции III значительно больше, чем I и II, вследствие изменения конц-ии второго реагента, причем авторы полагают, что реагирует только Cl в положении 9.

II. Изучена кинетика щел. омыления этилацетата (IV) в водно-спиртовом р-ре (48% спирта) при т-рах 20, 10, 0, —12° и $CH_2XCOOC_2H_5$ (V X = Cl, VI X = Br) в 48%-ном водно-спиртовом р-ре при т-рах 0 и —11°. Полупериод протекания р-ции равен нескольким минутам. Вследствие большой скорости р-ции и недостаточно точного термостатирования получены лишь ориентировочные данные. Отношения констант скорости k в 48%-ном спирт. р-ре при 0 и —12° соответственно равны k_V/k_{IV} 120 и 125, k_{VI}/k_{IV} 230 и 400. Энергия активации E_{VI} 7,8 *ккал/моль*. E_{IV} зависит от т-ры: при 10—20° E_{IV} 10,83 *ккал/моль*, в интервале от 0 до —12° E_{IV} 14,53 *ккал/моль*. Измерения вязкости и электропроводности 0,0025 н. NaOH в 48%-ном спирте показали отклонение энергии активации E_η вязкого перемещения ионов от аддитивности и повышение E_η в интервале от 30 до —5,5° на величину, соизмеримую с ΔE_{IV}, а также обнаружили близость значений обратных по знаку температурных коэф. вязкости и электропроводности,

на этом основании можно объяснить падение E_{IV} при понижении т-ры уменьшением подвижности ионов. При омылении IV переход от воды к 48%-ному спирт. р-ру приводит к уменьшению k_{IV} в 3 раза. А. Дулов

17787. Механизм реакции расщепления пиридиновых оснований. Вомпе А. Ф., Турицына Н. Ф., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 5, 1017—1020

Проведена р-ция расщепления различных пиридиновых оснований действием BrCN и тетрагидрохинолина (I) в ацетоновом или эфирном р-ре: $[C_5H_5N{+}CN]Br^-$ (II) + I → $C_9H_{10}NCH{=}CHC(R){=}C(R')C{\equiv}NCN$ (III) + + $C_9H_{10}NCH{=}CHC(R){=}C(R')CH{=}N^+C_9H_{10}Br^-$ (VI) ($R = OCH_3$, OC_2H_5, OC_6H_5, $R' = H$ или $R = H$, $R' = NHCOCH_3$, $CON(C_2H_5)_2$). Из реакционной смеси выделены III и немного IV. При действии $C_9H_{10}NH \cdot HBr$ III легко дает IV (спирт, ~20°), это подтверждает предположение о том, что III являются промежуточными продуктами размыкания II. Преимущественное образование III можно объяснить бо́льшей скоростью разрыва Cα — N-связи в пиридиновом кольце по сравнению с C—N-связью в III, а также малой растворимостью III в ацетоне или эфире. При расщеплении γ-феноксипиридина действием I в спирте получен лишь соответствующий IV. При взаимодействии хлординитрофенилата β-йодпиридина с $C_6H_5NH_2$ в спирте образуется с хорошим выходом лишь $(NO_2)_2C_6H_3NH$-$CH{=}CHCH{=}C(J)CH{=}NC_6H_5$ (V). В CH_3OH наряду с V получен $C_6H_5NHCH{=}CHCH{=}C(J)CH{=}NC_6H_5HBr$. Дано объяснение явлениям, наблюдаемым Дикманном (Ber., 1905, 38, 1650, 1654) при расщеплении β-хлорпиридина действием BrCN и $C_6H_5NH_2$ в эфире. III ($R = OCH_3$ и OC_2H_5; $R' = H$) выделены в виде двух форм — желтой и красной, что можно объяснить либо диморфизмом, либо *цис-транс*-изомерией. К. Вацуро

17788. Реакция тиорадикалов с триалкилфосфитами. Уоллинг, Рабинович (The reaction of thiyl radicals with trialkyl phosphites. Walling Cheves, Rabinowitz Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5326 (англ.)

Показано, что р-ция изобутилмеркаптана с $(C_2H_5O)_3P$ (I) инициируется добавками в-в, являющихся источниками радикалов. Аналогично р-ция дисульфидов с I инициируется радикалами из *ди-трет*-бутилперекиси и фотохимически и идет по ур-нию RSSR + I → RSR + + $SP(OC_2H_5)_3$. В составе продуктов взаимодействия $(C_2H_5)_2S$ с I обнаружен $SP(OC_2H_5)_3$. На основании этих данных делается заключение о радикально-цепном механизме взаимодействия меркаптанов и дисульфидов с I, включающем р-ции: $RS\cdot + I \rightarrow RSP\cdot(OC_2H_5)_3$; $RSP\cdot(OC_2H_5)_3 \rightarrow R\cdot + SP(OC_2H_5)_3$; $R\cdot + RSH \rightarrow RH + RS\cdot$; $R\cdot + RSSR \rightarrow RSR + RS\cdot$. В. Антоновский

17789. Реакции дифенилметана с 2,2′-дибензтиазолилдисульфидом. Цуруги, Фукуда (ジフェニルメタンと 2,2′-ジベンゾチアゾリル。ジサルフアイドの反應·釼實夫, 福田春子), 工業化學雜誌, Kogё kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 3, 365—369 (японск.)

Изучена кинетика р-ции дифенилметана (I) с 2,2′-дибензтиазолилдисульфидом (II) при 160° (в атмосфере N_2) и доказан радикальный механизм р-ции. Из 20 ммолей II с 179 и 182 ммолями I через 20 и 40 час. образуются (в ммолях) 18 и 17,4 2-меркаптобензтиазола (III), 4 и 5 2-(бензгидрилтио)-бензтиазола (IV), 1 и 0,7 2-тио-3-бензгидрилбензтиазолина (V), 0,9 и 0,8 тиобензофенона, 0,8 и 0,3 2,2′-дибензтиазолилмоносульфида (VI), 5,1 и 4,3 2-тио-3-(2′-бензтиазолил)-бензтиазолина (VII), 0,1 и 0,2 тетрафенилэтана, ~0 и 0,1 тетрафенилэтилена. Строение IV доказано синтезом из N-соли III и дифенилметана, выход 70%, т. пл. 110—111°. При нагревании 5 час. IV до 160° образуется 0,13 *г* V, при 15 час. 0,8 *г*, т. пл. 181—182° (из сп.). Из 1 *г* V и 10 *г* I после 15 час. нагревания при 160° получено 0,51 *г* IV. Из VI после 15 час. нагревания при 200° получают VII, т. пл. 138° (из CH_3OH). Приведены УФ-спектры III, IV, V, VI, VII и кинетич. ур-ния процессов. Н. Швецов

17790. Реакция дифенилметана с серой и 2-меркаптобензтиазолом. Цуруги, Накабаяси (ジフェニルメタンとイオウ, 2-メルカプトベンゾチアゾールの反應·釼實夫, 中林武重), 工業化學雜誌, Kogё kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 3, 365—369 (японск.)

Показан гомолит. тип и изучена кинетика р-ции дифенилметана (I) с S и 2-меркаптобензтиазолом (II). 200 ммолей I нагревают 20 час. при 160° с 40 *мг* S и 0—20 ммолями II. С 2,5 и 20 ммолями II получают (в ммолях) 0,9—1,2 H_2S, 0,17—0,34 тиобензофенона, 0,53—0,72 дибензгидрилполисульфида; не изменяется 1,67—18,55 II. Исследована р-ция при 140—180° I и S с 2-меркаптобензамидазолом и 2-меркаптобензоксазолом. Н. Швецов

17791. К вопросу о механизме автоокисления декалина в жидкой фазе. Камнева А. И., Ефименкова А. И., Тр. Моск. хим. технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 38—48

При исследовании продуктов окисления декалина (I) O_2 при 100° в присутствии нафтената Mn найдено, что гидроперекись I составляет до 70% продуктов окисления; выделены также γ-[2-циклогексаноил]-масляная и δ-кетосебациновая к-ты, третичный *транс*-декалол и смолистые продукты (нейтр. смолы, асфальтены, карбены, карбоиды и асфальтеновые к-ты). Предложена радикальноцепная схема р-ции. В. А.

17792. Правильная модель бензола. Квецинский (Über ein richtiges Modell des Benzols. Kwiecinski A. W.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 19, 643—645 (нем.; рез. франц., итал.)

Предложено изображать молекулу бензола с помощью «корпускулярной» модели атомов С (по Вант-Гоффу). Атом С изображается тетраэдром, где каждому валентному электрону отвечает плоскость. Рассматривается также аналогичная модель нафталина. М. В.

17793 К. Органическая химия. Шмант (Organic chemistry. Szmant H. Harry. Englewood Cliffs, N. J., Prentice — Hall, 1957, 815 pp., ill., 7.95 doll.) (англ.)

17794 К. Органическая химия. Келли. Изд-е 2-е. (Organic chemistry. and ed. Kelley Louise. New York — London, McGraw — Hill, 1957, viii, 757 pp., ill., 56 sh. 6 d.) (англ.)

17795 К. Краткий курс органической химии. Изд. 2-е, перераб. и расшир. Яндер (Kurzer Grundriss der organischen Chemie. 2. verb. und erw. Aufl. Jander Alexander. Leipzig, Fachbuchverl., 1957, IX, 215 S., ill., 4.80 DM) (нем.)

17796 К. Основные принципы органического синтеза. Механизмы реакций. Матьё, Алле (Principes de synthèse organique. Introduction au mécanisme des réactions. Mathieu Jean, Allais André. Paris, Masson et Cie, 1957, X, 598 p., ill., 8500 fr.) (франц.)

Подробнее см. РЖХим, 1958, № 1, стр. 522

17797 К. Тетради по органическому синтезу. Методы синтеза и их применение. Тома I, II, III. Матьё, Алле (Cahiers de synthèse oganique. Méthodes et tableaux d'application. Mathieu Jean, Allais André. Paris, Masson et Cie, 1957, vol. I. Elaboration des structures. 1—2. XII, 232 p., 4200 fr.; vol. II. Elaboration des structures. 3—5, 322 p., 4400 fr.; vol. III. Elaboration des structures. 6—8, 266 p.) (франц.)

Подробнее см. РЖХим, 1958, № 1, стр. 522

См. также: Строение органич. соед. 16750, 16759—16761, 16778, 16781, 16809, 16826, 16831, 16873, 16877, 17810, 17898, 18045, 18046. Реакционная способность 16752, 16753, 16763, 16823. Механизмы и кинетика р-ций. **см. раздел** *Кинетика* **и рефераты** 16974, 17143, 17807, 17824, 17825, 17827, 17841, 17848, 17851, 17867, 17874, 17878, 17886, 17899, 17934, 17961, 17962, 17965, 17974, 17997, 18000, 18060, 18061, 18078, 18098, 18100; 6994Бх. Общие вопр. 16685

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

17798. **Синтез бифункциональных алифатических соединений. Ходкевич, Алхувалия, Кадьо, Вильмар** (Méthode de préparation de composés aliphatiques bifonctionnels. Chodkiewicz Wladyslaw, Alhuwalia Joginder Singh, Cadiot Paul, Willemart Antoine), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 3, 322—324 (франц.)

Описан общий метод синтеза бифункциональных алифатич. соединений при $n \geqslant 3$ по схеме: $R(C{\equiv}C)_nBr$ (I) $+ R'(C{\equiv}C)_mH$ (II) $\rightarrow R(C{\equiv}C)_{n+m}R'$ (III) $\xrightarrow{H_2(Pt)} R(CH_2CH_2)_{n+m}R'$ (IV) (выход ~100%) (РЖХим, 1956, 25547). Перечислены I, II, выход в % и т. пл. в °C III и IV: $HOCH_2C{\equiv}CBr$, $HC{\equiv}C(OH)C(C_6H_5)_2$ (V), 84, 129, 65; $C_6H_5C{\equiv}CBr$, V, 87, 86, 85; $(-CH_2CH_2C{\equiv}CBr)_2$, $HC{\equiv}C(OH)C(CH_3)_2$, 91, 115, 56; $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CBr$ (VI), $HC{\equiv}CCONH_2$, 77, 150, 98; VI, $HC{\equiv}C(CH_2)_8COOH$ (VII), 98, 46, 81; $CH_2{=}C(CH_3)C{\equiv}CBr$, VII, 92, гидрируют неочищ. продукт, 62; $CH_3CH{=}C(CH_3)C{\equiv}CBr$, VII, 98, гидрируют неочищ. продукт, 39; бром-(циклогексен-1)-ацетилен, $HC{\equiv}C(CH_2)_2COOH$, >90, 121, 32. Метод применен для синтеза разветвленных жирных к-т по схеме: $R'CH_2C(OH)(R)C{\equiv}CH \xrightarrow{+NaOBr,\ -H_2O} R'CH{=}C(R)C{\equiv}CBr \xrightarrow[+HC{\equiv}C(CH_2)_nCOOH]{Cu^+} R'CH{=}C(R)(C{\equiv}C)_2(CH_2)_nCOOH \xrightarrow{H_2} R'CH_2C(R)(CH_2)_{n+4}COOH$.

Е. Караулова

17799. **К вопросу о синтезе енинов методом исчерпывающего метилирования. Слободин Я. М.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2473—2475

Термическим разложением гидроокиси 1,4-*бис*-(триметиламмоний)-пентена-2 получен пентен-1-ин-3 (I), выход 40%, т. кип. 58—59°, $n^{20}D$ 1,4574, d_4^{20} 0,7390, и примесь пентен-3-ина-1. I через 4 месяца полимеризовался на 30%. 1,4-*бис*-(триметиламмоний)-2-метилбутен-2 в этих условиях не дает соответствующего енина. Установлено, что по р-ции Гофмана с хорошим выходом образуются только енины с неконцевой C≡C-связью, что объясняется большой склонностью к полимеризации углеводородов с α-ацетиленовой связью.

И. Цветкова

17800. **Гомологи моновинилацетилена. V. Димеризация винилацетиленовых углеводородов в условиях дегидратации ацетиленовых спиртов. Фаворская И. А., Арцыбашева Ю. П., Федорова Л. В.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1490—1495

При дегидратации диизопропилацетиленилкарбинола (I) над необожженным фарфором при 300° в токе CO_2 получены 4-метил-3-мето-3-этилпентен-3-ин-1 (II), выход 3—5%, и его димер (смесь замещ. стирола и, вероятно, циклополиолефина в отношении 5 : 1), выход 60%. Дегидратацией метил-*н*-бутилацетиленилкарбинола при 240° получены смесь 3-метенгептина-1 и 3-метилгептен-3-ина-1 (50%) и их димер стирольного типа (10%). 60 *г* I пропускали над фарфором в токе CO_2 при 300—320° 24 часа. Из продукта р-ции выделено 1,3 *г* II, т. кип. 41°/30 *мм*, 2,57 *г* диизопропилкетона, т. кип. 32—35°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4193, (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 93°), 31,7 *г* I и 17 *г* димера II, его строение установлено по УФ- и ИК-спектрам. Сообщение IV см. РЖХим. 1956, 12804.

К. Пузицкий

17801. **Аллилхлориды. XXIV. 1,1,3-трихлорпропен-1, 1,1-дибром-3-хлорпропен-1 и родственные соединения. Хатч, Зиммерман** (Allylic chlorides. XXIV. 1,1,3-trichloro-1-propene, 1,1-dibromo-3-chloro-1-propene and related compounds. Hatch Lewis F., Zimmerman Stanley D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3091—3093 (англ.)

1,1,3-трихлорпропен-1 (I) и 1,1-дибром-3-хлорпропен-1 (II) синтезированы из 1,1-дихлорпропена-1 (III) и 1,1-дибромпропена-1 (IV). При действии на I и II KJ получены 1,1-дихлор-3-йодпропен-1 (V) и 1,1-дибром-3-йодпропен-1 (VI). 2 моля III бромировали 1 молем N-бромсукцинимида, получен 3-бром-1,1-дихлорпропен-1 (VII), выход 75%, т. кип. 45,1°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5363, $n^{25}D$ 1,5337, $n^{30}D$ 1,5310, d_4^{20} 1,7593, d_4^{25} 1,7506, d_4^{30} 1,7421. 1 моль VII гидролизовали 7,5%-ным р-ром Na_2CO_3 при 65—70° за 8 час., получен 3,3-дихлорпропен-2-ол-1 (VIII), выход 85%, т. кип. 75—77°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4918, $n^{25}D$ 1,4898, $n^{30}D$ 1,4879, d_4^{20} 1,3830, d_4^{25} 1,3770, d_4^{30} 1,3718. 0,5 моля VIII обрабатывали 2 часа при 65° 0,2 моля PCl_3 в 0,11 моля пиридина. Синтезирован I, выход 90%, т. кип. 59,5°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4958, $n^{25}D$ 1,4930, $n^{30}D$ 1,4904, d_4^{20} 1,4030, d_4^{25} 1,3953, d_4^{30} 1,3876. К смеси 0,5 моля VIII и 0,1 моля P добавляли 0,1 моля J_2, нагревали до 70—80°, добавляли 0,05 моля J_2, получен V, т. кип. 34°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6030, $n^{25}D$ 1,5998, $n^{30}D$ 1,5968, d_4^{20} 2,0480, d_4^{25} 2,0401, d_4^{30} 2,0300. К р-ру 0,27 моля V в 10 *мл* эфира добавляли 0,075 моля $LiAlH_4$ в 20 *мл* эфира, получен III, т. кип. 75—76°/750 *мм*, $n^{25}D$ 1,4441. 0,25 моля I добавляли к 0,25 моля KJ в 600 *мл* ацетона при 10°; синтезирован V. Аналогично проведен ряд последовательных р-ций (перечислены исходное в-во, р-ция, полученное в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $n^{25}D$, $n^{30}D$, d_4^{20}, d_4^{25}, d_4^{30}): IV, действие бромсукцинимида, 1,1,3-трибромпропен-1, 73,62—64/0,5, 1,6030, 1,6006, 1,5980, 2,4408, 2,4304, 2,4207; гидролиз, 3,3-дибромпропен-2-ол-1 (IX), 80,62—64/0,5, 1,5652, 1,5633, 1,5611, 2,1788, 2,1707, 2,1632; действие PCl_3, II, 81, 35,5—36,0/0,6, 1,5663, 1,5634, 1,5610, 2,1365, 2,1260, 2,1162. Из IX, P и J_2 (или из II и KJ) получен VI, т. кип. 50/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6737, $n^{25}D$ 1,6708, $n^{30}D$ 1,6681, d_4^{20} 2,7283, d_4^{25} 2,7171, d_4^{30} 2,7060. Восстановлением VI $LiAlH_4$ получен IV, т. кип. 40°/29 *мм*, 41°/31 *мм*, $n^{25}D$ 1,5245—1,5247. Исследованием р-ции I и II с C_2H_5ONa в C_2H_5OH при 50° установлена бо́льшая реакционноспособность II. Сообщение XXIII см. РЖХим, 1957, 65988.

К. Пузицкий

17802. **Использование аминов в реакции конденсации Глазера. Камерон, Беннетт** (Use of amines in the Glaser coupling reaction. Cameron Margaret D., Bennett George E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 557—558 (англ.)

Показана возможность проведения окислительной конденсации $ROCH_2C{\equiv}CH$ (I) в $(ROCH_2C{\equiv}C)_2$ (II) по Глазеру под действием солей одновалентной Cu и смеси аминов и их хлоргидратов (катализатор), вместо обычно употребляемой смеси NH_3 и NH_4Cl. 0,2 моля I (R = H) прибавляют к смеси 0,13 моля Cu_2Cl_2, 0,75 моля NH_4Cl, 12,5 *мл* конц. NH_4OH (0,18 моля NH_3) и 200 *мл* воды, перемешивают 20 час. (25 ± 5°, избыточное давл. O_2 ~ 30 *мм*), подкисляют разб. HCl, разбавляют до 750 *мл*, эфиром извлекают II (R = H), выход

83%, т. пл. 111,5—112° (из воды). Применение $CH_2(CH_2)_2CH_2O$ (III) вместо воды снижает выход II (R = H) до 68%. Использование в данной р-ции аминов (отношение *г-экв* Cu_2Cl_2, амина и его хлоргидрата на моль I (отношение А) равно соответственно 1,3, 0,9 и 3,8), привело к следующим выходам II (R = H) в %: пиридин, 42; $(CH_2NH_2)_2$ (IV), 81; *трет*-$C_4H_9NH_2$ (V), 92; $(C_2H_5)_3N$, 0. При применении III вместо воды получено в случае IV 79% II (R = H). Изменение отношения А до 0,2, 0,3 и 0,4 (в случае IV) и до 0,2, 0,2 и 0,7 (в случае V) снижает выход II соответственно до 17 и 41%. Смесь 1 моля фталевого ангидрида и 1,5 моля I (R = H) нагревают 4 часа до 110°, охлаждают (~12 час.) и отфильтровывают I (R = *о*-HOOC-C_6H_4CO), выход 91,2%, т. пл. 106—107° (из бзл.). Из 0,1 моля I (R = *о*-$HOOCC_6H_4CO$) и смеси 0,065 моля Cu_2Cl_2, 0,47 моля V, 63 молей 6 н. HCl и 100 *мл* воды получено 82% II (R = *о*-$HOOCC_6H_4CO$), т. пл. 145,5—147° (из водн. ацетона). Замена в данной р-ции V и HCl (к-ты) на NH_3 (0,09 моля) и NH_4Cl (0,038 моля) снижает выход II (R = *о*-$HOOCC_6H_4CO$) до 53%.

О. Нефедов

17803. Присоединение спиртов к окиси изопрена. Пудовик А. Н., Денисламова С. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2363—2367

α-Окись изопрена (I) присоединяется к ROH (R-алкил) в присутствии RONa, давая $ROCH_2C(CH_3)(OH)$-$CH{=}CH_2$ (II) и небольшое кол-во $HOCH_2C(CH_3)(OR)$-$CH{=}CH_2$ (III). II составляют в смеси 86—91%, III 9—14%. I и ROH в присутствии $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ (IV) дают только III. III бензоилируются быстрее II и имеют более высокие т-ры кипения, что подтверждает их третичный характер. I, т. кип. 79—80,5°, $n^{20}D$ 1,4170, d_4^{20} 0,8584, получена окислением изопрена CH_3COOOH. Из 185 *мл* безводн. CH_3OH, 0,15 *мл* IV и 34 *г* I (нагревание 4 часа) получено 13 *г* III (R = CH_3), т. кип. 75—76°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4390, d_4^{20} 0,9457. Нагреванием (4 часа) CH_3ONa (из 1 *г* Na и 200 *мл* CH_3OH) с 34 *г* I получено 15,6 *г* II (R = CH_3), т. кип. 62,5—63°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4285, d_4^{20} 0,9193, и 1,7 *г* III (R = CH_3), т. кип. 75—79°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4385. Аналогично в присутствии RONa получены II и III (приведены кол-во I в *г*, R, кол-во II в *г*, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, кол-во III в *г*): 34, C_2H_5, 22,3, 45—46/12, 1,4720, 0,8971, 2; 34, *н*-C_4H_9, 42, 69,5—70,5/10, 1,4303, 0,8777, 4,3; 34, *изо*-C_4H_9, 32, 58,5—59/8, 1,4270, 0,8730, 5,1; 30,5, аллил, 35, 68,5—69,5/22, 1,4455, 0,9164, 2,9. В присутствии 0,15 *мл* IV получены III (приведены кол-во I в *г*, R, кол-во III в *г*, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): 34, C_2H_5, 24,8, 52,3—53,3/7, 1,4380, 0,9227; 34, *н*-C_4H_9, 30,6, 80—81/10, 1,4390, 0,9030 (выделен также аддукт I с III, R = C_4H_9, т. кип. 124—125°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4550, d_4^{20} 0,9360); 34, *изо*-C_4H_9, 26,6, 67—68/8, 1,4380, 0,9001; 40, аллил, 19, 77—78/20, 1,4530, 0,9392.

И. Цветкова

17804. Химия винилацетилена. Сообщение IV. Синтез и превращения 1-алкоксипентен-4-инов-2. Вартанян С. А., Жамагорцян В. Н., Баданян Ш. О., Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 2, 125—130 (рез. арм.)

Реакцией винилэтинилмагнийбромида с $ROCH_2Cl$ (I) (**а** R = изо-C_4H_9, **б** R = CH_3, **в** R = C_2H_5, **г** R = C_4H_9, **д** R = *изо*-C_5H_{11}) получены винилацетиленовые эфиры $ROCH_2C{\equiv}CCH{=}CH_2$ (II). II при гидрировании дают ROC_5H_{11} (III). При гидратации II 5%-ной H_2SO_4 образуется тетрагидро-γ-пирон, т. кип. 72—73°/23 *мм*, 165—167/680 *мм*, $n^{20}D$ 1,4515; семикарбазон, т. пл. 175° (из воды). II при действии HCl в присутствии CuCl и NH_4Cl дает 1,3-дихлорпентадиен-2,4 (IV). К C_2H_5MgBr (из 24 *г* Mg, 115 *г* C_2H_5Br и 200 *мл* эфира) при —15° прибавляют 100 *мл* винилацетилена, через 16 час. смесь перемешивают 30 мин. при 20° и 30 мин. при кипении, прибавляют Iа в 50 *мл* эфира (—10 + 10°), через 2,5 часа (20°) смесь обрабатывают 150 *мл* разб. HCl, из эфирного слоя выделяют 43 *г* IIа, т. кип. 56°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4525, d_4^{20} 0,8520. Аналогично получены другие II (приведены II, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): IIб, 37/21, 1,4620, 0,8705; IIв, 62/15, 1,4588, 0,8587; IIг, 77/11, 1,4560, 0,8430; IIд, 80/11, 1,4594, 0,8470. IIа в 20 *мл* спирта гидрируют над Pt, получают 1,2 *г* неочищ. *изо*-$C_4H_9OCH_3$, т. кип. 57—58°/680 *мм*, $n^{20}D$ 1,370, и IIIа, т. кип. 148°/680 *мм*, $n^{20}D$ 1,4100. 15 *г* IIб, 30 *мл* конц. HCl, 7 *г* CuCl и 3 *г* NH_4Cl взбалтывают 4 часа при 20° в запаянной ампуле, эфиром извлекают 18,5 *г* IV, т. кип. 51°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,523, d_4^{20} 1,163. Через р-р 11 *г* IV в 50 *мл* абс. эфира пропускают $(CH_3)_2NH$, получают 1-диметиламино-3-хлорпентадиен-2,4 (V), т. кип. 53°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4312, d_4^{20} 0,9748; пикрат, т. пл. 118°. IV получен аналогично из IIв. Гидрированием V над Pt получен диметиламиламин, т. кип. 105°/680 *мм*, $n^{20}D$ 1,404; пикрат, т. пл. 99—100° (из сп.). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 7857.

Е. Цветков

17805. Химия винилацетилена. Сообщение V. Синтез и превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2. Вартанян С. А., Тосунян А. О., Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 3, 195—202 (рез. арм.)

Взаимодействием 2-хлорбутадиена-1,3 (I) с $ROCH_2Cl$ (II) (всюду **а** R = CH_3, **б** R = C_4H_9) синтезированы $ROCH_2CH_2CCl{=}CHCH_2Cl$ (III) и изучены их превращения. К смеси 75 *мл* сухого эфира, 88,5 *г* I и 3 *г* порошка $ZnCl_2$ прибавляют за 3 часа при 20° 80,5 *г* IIа, смесь перемешивают 5 час., выход IIIа 74,5%, т. кип. 93—94°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760, d_4^{20} 1,1608. Аналогично получен IIIб, выход 60,83%, т. кип. 127—128°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4678, d_4^{20} 1,0749. IIIа при окислении $KMnO_4$ дает $ClCH_2COOH$ и $CH_3O(CH_2)_2COOH$ (IV) (т. кип. 204—210°, $n^{20}D$ 1,4218), что подтверждает строение IIIа. К 13 *г* порошка KOH и 25 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям при 20° 33,8 *г* IIIа, смесь кипятят 3 часа, эфиром извлекают $CH_3OCH_2CH_2CCl{=}$ $=CHCH_2R'$ (V), R = OCH_3, выход 82,2%, т. кип. 91—92°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4510, d_4^{20} 1,0517. 19 *г* фенола, 28 *г* K_2CO_3, 33,8 *г* IIIа и 200 *мл* ацетона кипятят 48 час., извлекают эфиром, экстракт промывают 10%-ным NaOH, выход V (R = OC_6H_5) 66,2%, т. кип. 129—131°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5251, d_4^{20} 1,1256. При окислении последнего образуется $C_6H_5OCH_2COOH$, т. пл. 97—98°, и IV. К смеси 50 *мл* абс. спирта и 24 *г* KOH за 30 мин. прибавляют 35 *г* V (R = OCH_3), смесь кипятят 5 час., выход 1,5-диметоксипентина-2 (VI) 69,85%, т. кип. 69—70°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4425, d_4^{20} 0,9360. VI при гидрировании над Pt-катализатором дает 1,5-диметоксипентан, т. кип. 140—142°/680 *мм*, $n^{15}D$ 1,4114, d_4^{15} 0,8676. Из 40 *г* IIIа, 20 *г* CH_3COONa и 25 *мл* CH_3COOH получен V (R = CH_3COO), выход 50,53%, т. кип. 121—122°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4585, d_4^{20} 1,1244. Действием $(CH_3)_2NH$ на IIIа в эфире получено 82,48% V, R = $N(CH_3)_2$, т. кип. 87—88°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4570, d_4^{20} 0,9909. Кипячением (12 час.) IIIа с анилином в воде синтезирован V (R = C_6H_5NH), выход 75,65%, т. кип. 156—158°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5565, d_4^{20} 1,1254. К 25 *мл* абс. спирта и 12 *г* KOH за 30 мин. прибавляют 15 *г* V, R = $N(CH_3)_2$, смесь кипятят 5 час., выход 1-диметиламино-5-метоксипентина-2 71,4%, т. кип. 66—67°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4501, d_4^{20} 0,8886. 40 *г* IIIа и 400 *г* 15%-ного водн. $KNaCO_3$ при кипячении (30 час.) дает V (R = OH), выход 70,18%, т. кип. 112—113°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4718, d_4^{20} 1,1304. 25 *мл* абс. спирта, 15 *г* KOH и 19 *г* V (R = OH) дают (кипячение, 5 час.) 76,9% 1-гидрокси-5-метоксипентина-2, т. кип. 105—106°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4679, d_4^{20} 1,0119. Из 50 *мл* C_6H_6, 10 *г* IIIа и 2 *г* безводн. $AlCl_3$ (кипячение 4 часа) синтезирован V

($R = C_6H_5$), выход 68,19%, т. кип. 135—136°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5230, d_4^{20} 1,0820. И. Цветкова

17806. О двух направлениях реакции дегидрохлорирования низших алкиленхлоргидринов. Зимаков П. В., Коган Л. М. Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 297—300

При дегидрохлорировании (ДХ) β-изомера пропиленхлоргидрина $CH_3CHClCH_2OH$ (Iа) образуется C_2H_5CHO в среде $Mg(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$. α-Изомер $CH_3CH(OH)CH_2Cl$ (Iб) в тех же условиях не дегидрохлорируется. В среде $Ca(OH)_2$ Iа и Iб дают окись пропилена (II) (выход 84—85%), C_2H_5CHO (2—3%) и пропиленгликоль (10%) за счет гидратации II. В основной среде Iа и Iб всегда дают II. C_2H_5CHO при этом возникает не за счет изомеризации II. При ДХ этиленхлоргидрина (III) в среде $Mg(OH)_2$ образуются окись этилена (IV) и CH_3CHO, последний — не в результате изомеризации IV, а непосредственно из III. В среде $Ni(OH)_2$ образуется только CH_3CHO. Таким образом I и III при ДХ проявляют двойственную реакционную способность: в зависимости от среды р-ция идет с образованием α-окисей либо карбонильных соединений (альдегидов). И. Цветкова

17807. К вопросу получения γ-кетопимелиновой кислоты из фурилакриловой кислоты и механизм этой реакции. Гавэт, Глинески (Unele observaţii asupra obţinerii acidului cetopimelic din acid furilacrilic şi mecanismul acestei reacţii. Găvăt I., Glineschi Paula), Rev. chim., 1956, 7, № 10, 575—589 (рум.; рез. русск., нем.)

Изучены оптимальные условия получения эфиров γ-кетопимелиновой к-ты (I) из фурилакриловой к-ты (II) или ее бутилового эфира (III) и соответствующих спиртов (бутилового (IV), 2-этилгексилового (V), *н*-октилового (VI)) в присутствии катализаторов (К): соотношения реагирующих в-в, способ введения и влияние природы К, продолжительность р-ции. При вводе HCl-газа (VII) непосредственно в реакционную смесь миним. соотношение составляет в молях II 1, IV 4,5, VII 0,825 при выходе I 79,2%; уменьшение кол-ва IV и VII снижает выход I; продолжительность р-ции 4 часа при 100—112°. Ввод V предварительно в IV повышает выход I: при соотношении в молях II — 1, IV — 4,75, VII — 1,4, выход I составил 88,5%. С К — SO_2Cl_2 получен максим. выход I 56,5% (соотношение в молях II 1, IV 4,5, SO_2Cl_2 0,1). Опыты с другими К (конц. HCl (к-та), конц. H_2SO_4, *n*-толуолсульфокислота, *n*-толуолсульфохлорид, хлорсульфоновая к-та, $NaHSO_4$) дали низкий выход I (10,5—51,7%). Выяснено влияние природы спиртов: V и VI при оптимальных для IV условиях дали выход I, соответственно, 60—65% и 55—65%. Прибавление толуола в качестве р-рителя снижает выход смолистых в-в и облегчает переработку реакционной смеси. Из III в присутствии VII при оптимальных условиях получен выход I 81%. Добавка $C_6H_5NO_2$ ускоряет р-цию между II и IV в присутствии V, однако снижает выход I; в этих же условиях увеличение кол-ва VII от 1,4 моля до 1,9 моля повышает выход смолистых в-в от 10 до 25%. $SbCl_5$ также ускоряет р-цию, при этом увеличение кол-ва его от 0,0046 моля до 0,023 моля повышает выход смолистых в-в от 10 до 30%. Разделение смеси I и III проводилось на ректификационной колонке эффективностью ~20 теоретич. тарелок; во всех опытах не получено никаких других продуктов дистилляции, кроме I и III. Свойства приготовленных эфиров II: с IV цвет желтый, $n^{20}D$ 1,5343, d^{20} 1,0520, т. кип. 149—150°/15 *мм*; с V — цвет желтый, $n^{20}D$ 1,5161, d^{20} 0,992, т. кип. 184—185°/15 *мм*; с VI — цвет желтый, $n^{20}D$ 1,5150, т. кип. 190—192°/15 *мм*. Свойства полученных I (диэфиры): с IV — цвет светло-желтый, т. заст. −9°, т. воспл. 196°, $n^{20}D$ 1,4450, d^{20} 1,0208, вязкость при 20° 12,6 *спуаз*, т. кип. 215°/20 *мм*; с V — цвет светло-зеленый, т. заст. −52,5°, т. воспл. 224°, $n^{20}D$ 1,4539, d^{20} 0,9642, вязкость при 20° 30,8 *спуаз*, т. кип. 225/0,8 *мм*; с VI — цвет светло-желтый, т. пл. 29—31°, т. воспл. 244°, $n^{30}D$ 1,4509, d^{35} 0,9531, вязкость при 35° 15,77 *спуаз*, т. кип. 230°/0,6 *мм*. Предложены схемы механизма р-ций образования I из III и механизма образования при этом смолистых в-в. Г Маркус

17808. Синтез молекулярных соединений D-виннокаменной-L-яблочной и L-виннокаменной-D-яблочной кислот. Арсеньевич, Арсеньевич, Даманский (Synthèse des combinaisons moléculaires d'acides D-tartrique-L-malique et L-tartrique-D-malique. Arsenijević V. C., Arsenijević Lucija S. m-me, Damanski Alexandre F.), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 2, 191—192 (франц.)

Описан синтез эквимолекулярных соединений D-виннокаменной-L-яблочной к-т (I) и L-виннокаменной-D-яблочной к-т (II). I и II имеют свойства оптич. антиподов; их можно рассматривать как оптически деятельные рацематы. 0,2 моля L-яблочной и 0,2 моля D-виннокаменной (или по 0,2 моля D-яблочной и L-виннокаменной к-т) растворяют при 80° в 28 *г изо*-C_3H_7OH и прибавляют 142 *г* C_6H_6, через несколько часов (~20°) выделяют соответственно I или II, выход (неочищ.) ~12 *г*, т. пл. как I, так и II, 164° (из *изо*-C_3H_7OH + + бзл.), $[\alpha]^{20}D$ ±518°. Приведены данные о растворимости I и II. Е. Караулова

17809. Аллильная перегруппировка в ряду хлорвинилуксусных кислот. Весьер (Transposition allylique dans la série des acides chlorovinylacétiques. Vessière Roger), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 6, 699—701 (франц.)

При действии основных агентов на производные γ-хлорвинилуксусной к-ты (I) имеет место аллильная перегруппировка по схеме: $CHCl{=}CHCH_2R + AY \xrightarrow{\text{основание}} YCH_2CH{=}CHR + ACl$. 20 *г* $CHCl{=}CHCH_2CN$ (*цис*- или *транс*-), 2 *г* Na_2CO_3 и 200 *мл* воды кипятят 10 час., выделяют 6—8 *г* $HOCH_2CH{=}CHCN$, т. кип. 119—120°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,477, d_4^{20} 1,049. 5 *г* I (*цис*- или *транс*-) перемешивают с небольшим избытком (4%) NaOH, подкисляют, извлекают эфиром $ClCH_2CH{=}{=}CHCOOH$ (*транс*-), выход (неочищ.) 4,5 *г*, т. пл. 82—83° (из петр. эф.). 20 *г* эфира *цис*- или *транс*-I кипятят с небольшим избытком 20%-ной Na_2CO_3 до образования гомогенной смеси, выделяют эфиром, *транс*-$HOCH_2CH{=}CHCOOH$, выход 9,5 *г*, т. пл. 107—108° (из этилацетата). 15 *г* $ClCH{=}CHCH_2COOC_2H_5$ (*цис*- или *транс*-) и 50 *мл* безводн. эфира смешивают с 24 *г* $(C_2H_5)_2NH$. Через 4 дня выделяют $(C_2H_5)_2NCH{=}{=}CHCH_2COOC_2H_5$, выход 9 *г*, т. кип. 105—106°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4525, d_4^{20} 0,9266; пикрат, т. пл. 97—98° (из сп.). Е. Караулова

17810. Дополнительное доказательство в пользу *транс*-конфигурации α,δ-диметилсорбиновой кислоты. Иноуэ, Сугита, Оно (αδ-Dimethilylsorbis-Acid の *trans*-Configuration に對する化學的証明. 井上雄三，杉田利夫，大野稔)，防蟲科學, Ботю кагаку, Scient Insect. Control., 1957, 22, № 1, 227—229 (японск.; рез. англ.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1957, 47790) α,δ-диметилсорбиновая к-та (I) окислена 30%-ной H_2O_2 в разб. CH_3COOH, продукт окисления гидролизован разб. H_2SO_4 (100°) и дал *транс*-мезаконовую к-ту (II). Окисление метилового эфира I 3,5%-ным р-ром C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ при 0° (5 дней) дало метиловый эфир γ,δ-эпокси-α,δ-диметил-Δα-гексеновой к-ты (III), выход 84%, т. кип. 91—92°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4672. Гидролиз III 5%-ной H_2SO_4 (~20°, несколько часов) привел к метиловому эфиру α,δ-диокси-γ,δ-диметил-Δα-гексеновой к-ты (IV), т. пл. 50—51°.

Окисление IV в абс. C_6H_6 тетраацетатом Pb (50°, 2 часа; 60°, 2 часа), привело к $HOCCH{=}C(CH_3)COOCH_3$ (V), выход 75%, т. кип. 76—78°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 204—204,5° (разл.). Окисление V 13,3%-ной CH_3COOOH (∼ 20°, 36 час.) привело к β-монометиловому эфиру II, т. пл. 83°; амид, т. пл. 115,5—116,5°. Омыление эфира 5%-ным спирт. KOH привело к II. Поскольку последовательность р-ций перехода от I к II не включает стадий, проходящих с изменением конфигурации, то это служит дополнительным хим. доказательством в пользу *транс*-конфигурации I. Л. Яновская

17811. Химия эпоксисоединений. XVIII. Эпоксидирование линоленовой (*цис, цис, цис*-9,12,15-октадекатриеновой) кислоты. Суэрн, Паркер (Chemistry of epoxy compounds. XVIII. Epoxidation of linolenic (*cis, cis, cis*-9,12,15-octadecatrienoic) acid. Swern Daniel, Parker Winfred E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 583—585 (англ.)

При окислении линоленовой к-ты (I) надуксусной к-той (II) содержание окисного кислорода в продукте ниже теоретич. вследствие одновременного раскрытия окисного кольца. В продуктах р-ции найдено небольшое кол-во 9,12,15-триэпоксистеариновой к-ты (III). Окисление I надпеларгоновой к-той (IV) происходит значительно медленнее, чем р-ция между I и II. Две двойные связи I окисляются сравнительно быстро (5 час.), а третья — значительно медленнее (40 час.). Вероятность вступления в р-цию для какой-либо крайней связи вдвое больше, чем для центральной. В случае начального окисления центральной связи скорость дальнейшего окисления обеих внешних связей уменьшается в равной мере и образуется III. К 50 *г* I добавляют (1 час) при 0° 175 *г* 30%-ной II в CH_3COOH, содержащей 10,5 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$; р-ция очень экзотермична (т-ра не выше 20—25°). Р-ция продолжается еще 3—6 час., получают 49 *г* желтого масла, содержание окисного O 9,7%. Кристаллизацией продукта из смеси ацетон-вода (80 : 20) при —20° получают III, выход 10%, т. пл. 70,0—70,7°. Проводя р-цию при 60—70° (6 час.), получают вязкую массу, не содержащую окисного O. К р-ру 0,15 моля IV в 120 *мл* эфира добавляют при 20—25° 0,15 моля I. Приведены результаты анализа реакционной смеси на кол-во IV, израсходованное на 1 моль I в течение 51 часа. Предыдущее сообщение см РЖХим, 1957, 9843. Б. Мерков

17812. Реакции перекиси водорода. I. Новое применение двуокиси селена в качестве катализатора при окислении акролеина в акриловую кислоту. Смит, Холм (Reactions of hydrogen peroxide. I. A novel use of selenium dioxide as catalyst for oxidation of acrolein to acrylic acid. Smith Curtis W., Holm Roy T.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 746—748 (англ.)

Показано, что окисление акролеина (I) H_2O_2 в присутствии SeO_2 (5 *г* SeO_2 на 1 моль H_2O_2, 40°, 3 часа) приводит к $CH_2{=}CHCOOH$ (II) (выход аналитически определенной II 90,5%), а окисление метилакролеина в тех же условиях — к метакриловой к-те (III) (выход аналитически определенной III 93%). Для окисления применяют 12—15%-ный р-р H_2O_2 в *трет*-$C_5H_{11}OH$ (или *трет*-C_4H_9OH), приготовленный азеотропной отгонкой воды. В присутствии воды образуется 10% (и выше) полимера II, а в присутствии 0,3% H_2SO_4 48,5% полимера. Применение вместо *трет*-спиртов CH_3OH, C_2H_5OH, $CH_2{=}CHCH_2OH$ и *н*-C_4H_9OH приводит к образованию наряду с II ее эфиров. Путем перегонки на колонке выделены образцы II [превращена в анилид β-анилинопропионовой к-ты, т. пл. 91—92° (из водн. сп.)] и III (анилид β-анилиноизомасляной к-ты, т. пл. 119—120°). II не образуется при окислении I SeO_2. С. Поддубная

17813. Синтез потенциальных антибактериальных агентов. Часть III. Производные некоторых α,α'-диалкилглутаровых кислот. Эванс, Робертс (Synthesis of potential antibacterial agents. Part III. Derivatives of some α,α'-dialkylglutaric acids. Evans D. W. S., Roberts John C.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2104—2106 (англ.)

Путем взаимодействия соответствующих ангидридов глутаровых к-т (A) с NH_3 или первичными аминами синтезированы моноамиды состава $R'NHCOCHRCH_2CHRCO_2H$ (I) (R = H, CH_3, C_2H_5; R' = H, C_6H_5, *n*-ClC_6H_4, *n*-$NH_2SO_2C_6H_4$, 2-пиридил, 2-тиазолил) и исследована их антибактериальная активность in vitro. α,α'-Диалкилглутаровые к-ты получены с выходами 96—97% гидролизом и декарбоксилированием $CH_2[CR(COOC_2H_5)_2]_2$ (II) (R = H, CH_3 или C_2H_5). II (R = CH_3), выход 21%, т. кип. 165°/1,2 *мм*, и II (R = C_2H_5), выход 33%, т. кип. 194°/4 *мм*, т. пл. 60—61°, получены алкилированием II (R = H), т. кип. 193°/9 *мм*, синтезированного по Welch (J. Chem. Soc., 1931, 673). 1 *г* смеси *мезо*- и рацемич. $HCO_2(CH_3)CHCH_2CH(CH_3)CO_2H$ и 2 *мл* CH_3COCl (III) нагревают до 50°, по окончании бурной р-ции нагревают в запаянной трубке 40 час. при 100°. Выделяют *мезо*-$CO(CH_3)CHCH_2CH(CH_3)COO$ (циклич.), выход 40%, т. пл. 94—94,5° (из $CH_3COOC_2H_5$ + бзн.). *Мезо*-$HCO_2CH(C_2H_5)CH_2CH(C_2H_5)COOH$, т. пл. 119—120° (из бзн., затем из воды), кипятят с III 0,5 часа. При охлаждении выделяется *мезо*-$COCH(C_2H_5)CH_2CH(C_2H_5)COO$ (циклич.), выход 67,4%, т. пл. 18° (из петр. эф.). В р-р 0,45 *г* A в эфире (1 : 40 по весу) пропускают NH_3, удаляют избыток NH_3 и эфира, подкисляют и выделяют I (R' = H) осаждением петр. эфиром из р-ра в спирте. К 0,0017 моля A в 10—20 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,0017 моля $C_6H_5NH_2$ или *n*-$ClC_6H_4NH_2$, выделяют I (R' = C_6H_5 или *n*-ClC_6H_4). Эквимолярные кол-ва A и *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NH_2$ смешивают в безводн. CH_3COCH_3, выделяют I (R' = *n*-$C_6H_4SO_2NH_2$). Аналогично из A и 2-аминопиридина в безводн. $CHCl_3$ получают I (R' = 2-пиридил), а из A и 2-аминотиазола получают I (R' = 2-тиазолил). Синтезированы I (перечислены R, R', выход в %, т. пл. в °C, р-ритель перекристаллизации): CH_3, H, 26, 130, сп.+ бзн.; C_2H_5, H, 22, 130,5, сп.+ бзн.; H, C_6H_5, 14, 127, 20% сп.; CH_3, C_6H_5, 84, 158, 20% сп.; C_2H_5, C_6H_5, 63, 133, 25% сп.; H, *n*-ClC_6H_4, 41, 134, 90% сп.; CH_3, *n*-ClC_6H_4, 87, 179, 20% сп.; C_2H_5, *n*-ClC_6H_4, 61, 173,5, 20% сп.; H, *n*-$NH_2SO_2C_6H_4$, 24, 191, 40% сп.; CH_3, *n*-$NH_2SO_2C_6H_4$, 41, 182, 15% сп.; C_2H_5, *n*-$NH_2SO_2C_6H_4$, 44, 191,5, 40% сп.; H, 2-пиридил, 48, 194,5, сп.+ бзн.; CH_3, 2-пиридил, 26, 153, 80% сп.; C_2H_5, 2-пиридил, 25, 125,5, 80% сп.; H, 2-тиазолил, 58, 204, 85% сп.; CH_3, 2-тиазолил, 33, 176,5, 40% сп.; C_2H_5, 2-тиазолил, 33, 149, 40% сп. Часть II см. J. Chem. Soc., 1952, 4935. Е. Караулова

17814. Синтез эфиров β-формилпропионовой и α-кетоглутаровой кислот из фурфурола. Сёно, Хатихама (フルフラールから β-ホルミルプロピオン酸エステルおよびα-ケトグルタル酸エステルの合成. 庄野利之, 八浜義和), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 187—189 (японск.)

На основе прошлых работ (РЖХим, 1957, 34278, 51241) проведено электролитич. окисление пирослизевой к-ты (I) в метаноле или этаноле, а также метилового (II) или этилового (III) эфиров I (катод — Ni, площадь 2,5 *дм*², плотность тока 0,36—0,48 *А/дм*² в случае I и 0,9 *А/дм*² в случае II и III; анод — Pt, 1 *дм*²; для I в качестве анода использован также графит, площадь 1,3 *дм*², плотность тока 0,90 *А/дм*²; добавки конц. H_2SO_4, эфирата BF_3, NH_4Br, 31%-ной HCl).

Оптимальные выходы (74—75%) метилового эфира 2,5-диметокси-2,5-дигидрофуранкарбоновой к-ты (IV) получены при электролизе 53 или 63 *г* I в 450 *мл* CH_3OH + 2 *мл* конц. H_2SO_4 при —10—0° [или (—4)—(—1°)] при 7—12 (6—11) *в* в течение 23 (21) час. с Pt-анодом; оптимальный выход (51%) этилового эфира 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофуранкарбоновой к-ты (V) получен при электролизе 77,5 *г* III в 425 *мл* этанола + 4 *мл* конц. H_2SO_4 при 8—16° и 14—17 *в* в течение 21 час. с Pt-анодом. IV, т. кип. 82—84°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4482, d_4^{20} 1,178; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 264°; V, т. кип. 96—104°/1,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4461; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 242°. Гидролиз IV нагреванием с 5%-ной HCl дает метиловый эфир β-формилпропионовой к-ты (VI), оптимальный выход 63,1% (18,8 *г* IV, 30 *г* HCl, 90°, 4 часа). При гидролизе 35%-ной HCl получается смесь VI и метилового эфира α-кетоглутаровой к-ты, оптимальный выход 15% (при 13,8% VI) (18,8 *г* IV, 10 *г* HCl, 70°, 1 час). Этиловый эфир α-кетоглутаровой к-ты получен с выходом 12,9% при гидролизе 11,5 *г* V 20 *г* 35%-ной HCl (60°, 0,5 часа), т. кип. 104—107,1 *мм*; ДНФГ, т. пл. 86,5—89°; этиловый эфир β-формилпропионовой к-ты, т. кип. 83—86°/12 *мм*; ДНФГ, т. пл. 110,5—112°. Эфиры α-кетоглутаровой к-ты при полярографировании в буферных р-рах обнаружили $E_{1/2}$ —0,63 *в* (при pH 1,8); —1,34 *в* (при pH 8,2).

Л. Яновская

17815. **Синтез дивиниловых эфиров двухосновных кислот.** Шостаковский М. Ф., Шур А. М., Филимонов Б. Ф., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 5, 816—819

Дивиниловые эфиры (ДЭ) двухосновных к-т синтезированы переэтерификацией соответствующих к-т винилацетатом (I). 0,6 *г* $(CH_3COO)_2Hg$, 75 *мл* I, 30 *мг* 100%-ной H_2SO_4 и 15 *г* адипиновой к-ты (II) кипятят 20 час., непрерывно отгоняя I, который после нейтрализации содой возвращают в р-цию. Реакционную смесь нейтрализуют CH_3COONa, выход ДЭ II 60%, т. кип. 105—106°/4 *мм*. Аналогично получены ДЭ (приведены к-та, выход ДЭ в %, $n^{20}D$, d_{20}^{20}): глутаровая (III), 36, 1,4589, 1,0876 (побочно выделен моновиниловый эфир III, т. кип. 119—120°/3 *мм*); пимелиновая, 36, 1,4589, 1,0439; себациновая, 51, 1,4603, 0,9940. ДЭ при нагревании в присутствии 1% перекиси бензоила (50°, 30 мин.) дают бесцветные прозрачные полимеры.

Е. Цветков

17816. **Потенциальные антимикробные агенты. I. Алифатические эфиры 4-кетоалкен-2-овых кислот.** Уолтон (Potential antimicrobial agents. I. Alkyl 4-oxo-2-alkenoates. Walton Henry M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 308—312 (англ.)

Алифатические эфиры 4-кетоалкен-2-овых к-т RCOCH=CHCOOR′ (I) получены алкоголизом аддуктов малеинового ангидрида с циклогептадиеном (II) или антраценом (III) до моноэфиров соответствующих дикарбоновых к-т, которые в виде монохлорангидридов при р-ции с RZnCl образуют ROCCHR″CH-COOR′ (IV), в которых R″ = 3,5-циклопентено- или 9,10-антраценогруппа. IV уже при перегонке претерпевают р-цию, обратную диеновой конденсации и с отщеплением II или III дают I. Смесь 1 моля аддукта II с малеиновым ангидридом — ангидрида бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (V — к-та) с 3,1 моля CH_3OH и 0,01 моля CH_3COOK после короткого нагревания оставляют кристаллизоваться, фильтруют, промывают CH_3OH, маточный р-р неоднократно используют для превращения ангидрида V, общий выход монометилового эфира V 95%, т. пл. 103,5—105°. При нагревании монометилового эфира V с 30—40%-ным избытком $SOCl_2$ (40—50°, 10—30 мин.) и отгонке $SOCl_2$ в вакууме, а затем с C_6H_6 получают хлорангидрид монометилового эфира V (VI), который при перегонке разлагается на ангидрид V и CH_3Cl. Выход VI 97—100%. В смеси 1 *л* 1,74 н. *н*-C_4H_9MgCl и 1,74 моля $ZnCl_2$ в 350 *мл* эфира заменяют эфир на C_6H_6 и при весьма энергичном перемешивании добавляют 279 *г* VI в 580 *мл* C_6H_6, после 4 час. при 40° разлагают 3 н. HCl, бензольный слой промывают р-ром $NaHCO_3$, перемешивают с K_2CO_3, отгоняют 70% метилового эфира 2-карбокси-3-*н*-валерилбицикло-[2,2,1]-гептена-5 (IV, R = *н*-C_4H_9, R′ = CH_3), т. кип. 122°/2 *мм*. Так же получены следующие IV (даны R, R′, т. кип. в °C/*мм*): *н*-C_3H_7, CH_3, 102—104/0,4; *изо*-C_4H_9, CH_3, 108/1; *н*-C_4H_9, C_2H_5, 128—130/1, *н*-C_4H_9, C_3H_7, 139—142/2; *н*-C_5H_{11}, CH_3, 133—140/1,2; *н*-C_6H_{13}, CH_3, 131—135/1,3; *н*-C_6H_{13}, C_2H_5, 142/1,5. Пиролизом IV (R = *н*-C_4H_9, R′ = CH_3) в вакууме (50 *мм*, т. бани 180°) получают I (R = *н*-C_4H_9, R′ = CH_3), выход 76%, т. кип. 104—105,5°/9 *мм*, т. пл. 35—36°. Так же получены следующие I (даны R, R′, т. кип. в °C/*мм*): *изо*-C_4H_9, CH_3, 123—127/28, *н*-C_4H_9, C_2H_5, 131—134/15; *н*-C_5H_{11}, CH_3, т. пл. 48,5°; *н*-C_6H_{13}, CH_3, т. пл. 52°; *цикло*-C_6H_{11}, CH_3, т. пл. 66—75°; *н*-C_6H_{13}, C_2H_5, 157—158/14; *н*-C_8H_{17}, C_2H_5, 133—141/1,2; *н*-C_8H_{17}, *н*-C_3H_7, 149/1,5; $CH_3(C_6H_{13})CH$—, CH_3, 105—108/1. Смесь 0,045 моля IV (R = *н*-C_4H_9, R′ = CH_3), 0,022 моля KOH, 0,036 моля K_2CO_3, 70 *мл* воды и 85 *мл* CH_3OH кипятят 15 мин., отгоняют 65 *мл* CH_3OH, вновь кипятят 4,5 часа, при подкислении 3 н. HCl получают 81% 2-карбокси-3-*н*-валерилбицикло-[2,2,1]-гептена-5, т. пл. 87—88° (из лигр.). От р-ра 0,1 моля CH_3ONa (в 100 *мл* CH_3OH) и 0,1 моля ангидрида 9,10-дигидро-9,10-этаноантрацендикарбоновой-11,12 к-ты (VII) отгоняют CH_3OH и при подкислении водн. р-ра остатка выпадает монометиловый эфир VII, выход 90%, т. пл. 209—210° (из бзл.), из которого действием $SOCl_2$ в CH_2Cl_2 получен хлорангидрид, а затем, как описано, IV (R = CH_3, R′ = *н*-C_4H_9, R″ = 9,10-антрацен), выход 21%, т. пл. 104° (из изопропилового эф.), который при омылении дает к-ту, т. пл. 220—225°, а при пиролизе (260°, 15 *мм*) образует I (R = *н*-C_4H_9, R′ = CH_3) с выходом 59%. Для сравнения получен I (R = *н*-C_5H_{11}, R′ = CH_3) кипячением CH_3J (2 часа) с Ag-солью к-ты в CH_3OH.

И. Котляревский

17817. **Потенциальные антимикробные агенты. II. γ-Лактоны 4-оксиалкадиен-2,4-овых кислот.** Уолтон (Potential antimicrobial agents. II. 4-hydroxy-2,4-alkadienoic acid γ-lactones. Walton Henry M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 312—315 (англ.)

Для испытаний в качестве антимикробных агентов получены лактоны RCH=CCH=CHCOO (I). I синтезируют из RCH₂COCHR′CHCOOH (II), полученных омылением соответствующих эфиров (R′ = 3,5-циклопентено- или 9,10-антраценогруппа). II лактонизуются под действием уксусного ангидрида (III) и CH_3COONa, а пиролиз продуктов лактонизации приводит к I. Кипячением (4 часа) 0,67 моля аддукта циклопентадиена с малеиновым ангидридом в C_6H_6 с $(C_2H_5)_2Cd$, приготовленным из 1 моля C_2H_5MgBr и 0,525 моля $CdCl_2$ в 500 *мл* эфира с последующей заменой эфира на C_6H_6, получен II (R = CH_3, R′ = 3,5-циклопентено-), выход 35%, т. пл. 101,5—103,5° (из ацетона). Омылением соответствующих эфиров получены также II (R′ = 3,5-циклопентено-) (даны R, т. пл. в °C): C_2H_5, 83—85 [из лигр. (IV)]; *н*-C_3H_7, 87—88 [из IV, семикарбазон (СКЗ), т. пл. 209—211°, из водн. диоксана]; *изо*-C_3H_7, 122 [из изопропилового эфира (V)]; *н*-C_4H_9, 93—94 (из V—IV), *н*-C_5H_{11}, 85 [из IV; СКЗ, т. пл. 183—184,5° (из водн. сп.)]; *н*-$C_{11}H_{23}$, 86,5—87 [из IV, СКЗ, т. пл. 130—131° (из водн. сп.)]. II (RCH_2 = *изо*-C_3H_7, R′ = 3,5-циклопентено-), т. пл. 85—86° (из IV), не лактонизуется. При кипячении (17 час.) смеси 0,042 моля II (R = *н*-C_3H_7, R′ =

$= 9,10$-антрацено-) с 56 *г* III и 0,4 *г* CH_3COONa в атмосфере N_2 получают лактон, выход 93%, т. пл. 176° (из $CH_3COC_2H_5$), при пиролизе которого (240—260°, 12 *мм*) получают I ($R =$ *н*-C_3H_7), выход 54%, т. кип. 65—67°/1 *мм*, 110—112°/11 *мм*. Смесь 0,09 моля II ($R = C_2H_5$, $R' = 3,5$-циклопентено-), 35 *г* III и 1,8 *г* конц. HCl после 30 мин. перемешивания и стояния упаривают в вакууме, остаток пиролизуют при 70—15 *мм*, выход I ($R = C_2H_5$) 63%, т. кип. 91—96°/12 *мм*. 0,25 моля II ($R =$ *н*-C_4H_9, $R' = 3,5$-циклопентено-), 1,1 *г* CH_3COONa и 278 *г* III кипятят 5 час. (в N_2), после отгонки III и пиролиза (165—170°/110 *мм*) получают 68% I ($R =$ *н*-C_4H_9), т. кип. 110—111°/10 *мм*, 119—121°/15 *мм*. Получены также следующие I (приводятся R, т. кип. в °C/*мм*): CH_3, 94—95/10; *изо*-C_3H_7, 110—113/11; *н*-C_5H_{11}, 154—156/18. Смесь 0,0098 моля I ($R = C_3H_7$), 10 *мл* 1 н. NaOH и ацетона (до гомог. состояния) оставляют на 15 мин., нейтрализуют, промывают CH_2Cl_2 и при подкислении HCl (к-той) получают 64% 4-кетооктен-2-овой к-ты, т. пл. 108° (из V). Даны УФ-спектры I ($R =$ *н*-C_4H_9 и *н*-C_5H_{11}). И. Котляревский

17818. Потенциальные антимикробные агенты. III. γ-Лактамы 4-метиламиноалкадиен-2,4-овых кислот. Уолтон (Potential antimicrobial agents. III. 4-methylamino-2,4-alkadienoic acid γ-lactams. Walton Henry M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 315—318 (англ.)

Действие RR'CHMgX на N-метилимидбицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (I) приводит к образованию аддукт-лактамов (II), которые в зависимости от условий р-ции могут быть выделены или превращены (при отщеплении воды) в аддукт-лактамы (III); последние при перегонке (190—200°) отщепляют циклопентадиен и переходят в γ-лактамы 4-метиламиноалкадиен-2,4-овых к-т RR'C=CCH=CHCONCH₃ (IV). Строение IV ($R =$ *н*-C_3H_7; $R' = H$), показано переводом его в γ-лактам 4-метиламинооктановой к-ты (V), получающейся также из известного γ-лактама 4-метиламинооктен-3-овой к-ты (VI). Перемешиванием 1 моля аддукта циклопентадиена с малеиновым ангидридом с 1,55 моля CH_3NH_2 (40%-ного р-ра) и последующей отгонкой воды при 160—180° получен I, выход 85%, т. пл. 107° [из *изо*-C_3H_7OH (VII)]. К $C_6H_{11}MgBr$ (из 4 *г* Mg и 28 *г* $C_6H_{11}Br$ в эфире) прибавляют при

O=—NCH₃, CHRR', OH II; O=—NCH₃, =CRR' III.

энергичном перемешивании в атмосфере N_2 и кипении 0,15 моля I в 130 *мл* C_6H_6, кипятят 8,5 часа и при разложении комплекса (50 *мл* воды, 55 *мл* 3 н. HCl-к-ты) выпадают 30 *г* II (RR'CH — циклогексил), т. пл. 168—169° [из метилэтилкетона (VIII)]. Так же получены II (даны R, R', т. пл. в °C): *н*-C_3H_7, H, 126—127° (из VIII); *н*-$C_{11}H_{23}$, H, 65—66 (из изопропилового эфира (IX), эф.-петр. эф.); C_6H_5, H, 170—175 (разл.; из VII). При кипячении 1,5 часа 0,30 моля $C_6H_{13}MgCl$ в 150 *мл* эфира и 0,25 моля I в 220 *мл* C_6H_6, разложении комплекса 100 *мл* 3 н. HCl (к-ты) и перегонке продукта р-ции получают III ($R =$ *н*-C_5H_{11}, $R' = H$), выход 76%, т. кип. 117,5—119,5°/0,2 *мм*. Так же получены III (даны R, R', т. кип. в °C/*мм*): *н*-C_3H_7, H, 123,5—125,5/1,5; *н*-C_7H_{15}, H, 158—161/0,3; CH_3, CH_3, т. пл. 149—150° (из VIII). При перегонке (190—200°, 60—15 *мм*) III ($R =$ *н*-C_3H_7, $R' = H$) получают IV ($R = C_3H_7$, $R' = H$), выход 71%, т. кип. 132—133°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,5472. Так же получены IV (даны R, R', т. кип. в °C/*мм*): C_2H_5, H, 122—124/15; *н*-C_5H_{11}, H, 154/10; *н*-C_7H_{15}, H, 177—179/12; CH_3, CH_3, т. пл. 98—99° (из IX); CH_3, *н*-C_6H_{13}, 190/17; RR' CH-циклогексил, т. пл. 117—118° (из IX—VIII). Гидрирование (20°, 2 *ат*, Pd/C) IV ($R =$ *н*-C_3H_7, $R' = H$) приводит к V со 100%-ным выходом, т. кип. 120°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4695. Так же V получен из VI. N-(3,5-динитробензоил)-4-метиламинооктановая к-та, т. пл. 57—58° (из IX-лигр.) получена при подкислении смеси 3,5-динитробензоилхлорида с нейтрализованным продуктом омыления V 3 н. HCl (к-той). Приведен УФ-спектр IV ($R =$ *н*-C_3H_7, $R' = H$). И. Котляревский

17819. Углеродалкилирование при помощи четвертичных аммониевых солей. Бабаян А. Т., Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1956, 12, 149—155

На примере $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (I) показано, что в-ва, содержащие активные H-атомы (ВСВ) под действием $(CH_3CCl{=}CHCH_2)_2N(CH_3)_2Cl$ (II) алкилируются по C-атому так, что из I получается $CH_3COCH(R)COOC_2H_5$ (III), где $R = CH_2CH{=}CClCH_3$ (IIIa). Далее найдено, что I алкилируется по C-атому в присутствии небольшого кол-ва третичного амина (ТА) с добавлением достаточного кол-ва галоидного алкила (ГА), с которым ТА легко образует четвертичную соль (ЧС). При этом I алкилируется только прибавляемым ГА, ЧС не алкилирует. Смесь ВСВ, ГА и ЧС (в кол-ве 0,1 или 0,01 молярного кол-ва ГА и ВСВ) нагревают при ~100° и за 15—20 мин. прибавляют необходимое кол-во водн. щелочи. В случае I, 1,3-дихлорбутена-2 и II выход IIIa достигает 58%. Применение вместо II других ЧС [$(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2Cl$, $CH_3CCl{=}CHCH_2N(CH_3)_2(C_6H_5)Cl$, $CH_3CCl{=}CHCH_2N(C_2H_5)_3Cl$ или $(CH_3CCl{=}CHCH_2)_4NCl$] дает выход III 40—63%. При алкилировании I различными ГА в присутствии II выход соответствующих III значительно выше, чем без II. Приводятся ГА и выход III в процентах: CH_3J, 72; C_2H_5J, 53; $BrCH_2CH{=}CH_2$, 66; BrC_3H_7, 28; $JCH(CH_3)_2$, 23; $ClCH_2C_6H_5$, 52. Предполагается, что алкилирование ВСВ происходит через их четвертичные аммониевые еноляты. В. Скородумов

17820. Синтез малеинового ангидрида каталитическим окислением циклопентадиена. II. Мацумото, Мацуда (シクロペンタヂエンの接觸氣相酸化による無水マレイン酸の合成.第2報.松本基太郎,松田恒男), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1957, 9, № 3, 18—22 (японск.)

Малеиновая к-та (I) синтезирована каталитич. окислением циклопентадиена посредством O_2 воздуха над $V_2O_5 + MoO_3$ в проточной системе. В качестве носителя катализатора испытаны губчатый Al, пемза, кизельгур, инфузорная земля, целит-410, карборунд. Лучшие выходы I (87—93%) получены при использовании пемзы и кизельгура, при молярном отношении $V_2O_5 : MoO_3 = 1 : 1$ и соотношений $V_2O_5 + MoO_3$: носитель, равном 0,464/200 *молей/мл*. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 1217. Л. Яновская

17821. Хлорирование диоксана при высокой температуре, приводящее к образованию трихлорацетилхлорида. Лоретт (High temperature chlorination of dioxane to give trichloroacetyl chloride. Lorette N. B.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 843 (англ.)

Главным продуктом продолжительного хлорирования диоксана при 155—160° является трихлорацетилхлорид (I); так при пропускании Cl_2 в 2,95 моля диоксана в течение 60 час. при 90—115°, затем 11 час при 155—160° и последующей разгонке продукта при 75 *мм* получено 144 *г* I; в результате хлорирования остатка (15 час., 165—180°) получено 88 *г* I; при хлорировании 2-го остатка (10 час., 175—190°) получено еще 84 *г* I; кроме I из остатка с 20%-ным выходом выделен гексахлорэтан. Д. Витковский

17822. Исследование в области соединений, содержащих трехчленное окисное кольцо. XVII. Конденсация нитрила хлоруксусной кислоты с кетонами. Синтез β,β'-дизамещенных нитрилов глицидных кислот. Мартынов В. Ф., Щелкунов А. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1188—1191

Изучено взаимодействие $ClCH_2CN$ (I) с алифатич., полиметиленовыми и жирноароматич. кетонами в условиях р-ции Дарзана по схеме: $RR'CO + I \rightarrow RR'COH\text{-}CHClCN \rightarrow RR'\underline{CCH(CN)O}$ (II). II при действии HJ дают $RR'C{=}CHCOOR$ и J_2, что подтверждает их строение. К 12 *г* I, 10,1 *г* ацетона и 100 *мл* эфира при —10° прибавляют порциями 9,7 *г* сухого C_2H_5ONa, смесь перемешивают 30 мин. при —10° и 1 час при 20°, из эфирного слоя выделяют II ($R = R' = CH_3$), выход 67%, т. кип. 40—40,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4150, d_4^{20} 0,9550. Аналогично получены II (приведены R и R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, C_2H_5, 72, 46—46,5/10, 1,4215, 0,9420; $R + R' = -(CH_2)_4-$, 73, 93—94/10, 1,4575, 1,0200; $R + R' = -(CH_2)_5-$, 65, 84—84,5, 1,4665, 1,0275; CH_3, C_6H_5, 80, 128—128,5/7, 1,5147, 1,0520. Сообщение XVI см. РЖХим, 1957, 4275. Е. Цветков

17823. Восстановление с $LiAlH_4$. X. О действии алюмогидрида лития на производные углеводородов с отрицательными заместителями у соседних атомов углерода. Дорнов, Фуст (Reduktionen mit $LiAlH_4$. X. Über die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Kohlenwasserstoffderivate mit negativen Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen. Dornow Alfred, Fust Klaus Jürgen), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1769—1773 (нем.)

Изучено восстановление алюмогидридом лития (I) псевдонитрозитов (ПН), тетраметилэтиленнитрозохлорида (II) и динитрила тетраметилянтарной к-ты (III). При действии I на ПН р-ция может протекать по 3 направлениям: 1) с расщеплением ПН и образованием аминов [ПН циклогексена (IV), ПН метилового эфира изоэвгенола (V)]; 2) с сохранением конфигурации ПН и получением диаминов (ПН метилового эфира эвгенола (VI), ПН изосафрола (VII)); 3) с отщеплением NO-группы и восстановлением NO_2 в NH_2-группу [ПН анетола (VIII), ПН октена-1 (IX)]. II при действии I дает 2-гидроксиламино-2,3-диметилбутан (X), а III — γ-амино-α,α,β,β-тетраметилбутиронитрил (XI). К 30 *г* октена-1 в 600 *мл* петр. эфира прибавляют р-р 65 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* воды, добавляют 300 *мл* 10%-ной HCl (6 час., охлаждение), кристаллы отсасывают, выход IX 8%, т. пл. 95°. Восстановление проводится в эфире или тетрагидрофуране. При восстановлении получены следующие в-ва: гексаметилендиамин (из IV), хлоргидрат (неочищ.), дибензоильное производное, выход 11%, т. пл. 158—159° (из бзл.-CH_3OH); 3,4-диметоксибензиламин (из V), хлоргидрат, выход 20%, т. пл. 252—254° (из C_4H_9OH); 1,2-диамино-3-(3,4-диметоксифенил)-пропан (из VI), дихлоргидрат, выход 35%, т. пл. 265 (из абс. сп.); 1,2-диамино-1-(3,4-метилендиоксифенил)-пропан (из VII), дихлоргидрат (XII), выход 39%, т. пл. 270° (разл.; из сп.-эф.); 2-амино-1-(4-метоксифенил)-пропан (из VIII), хлоргидрат, выход 40%, т. пл. 210° (из абс. сп.-эф.); *н*-октиламин (из IX), хлоргидрат, выход 33%, т. пл. 195—198° (из сп.-эф.); X (из II), оксалат, выход 55%, т. пл. 156° (разл.; из сп.-эф.); XI (из III), т. пл. 171° (из бзл.-лигр.); хлоргидрат, т. пл. 221—222° (из сп.-эф.). XII получен также восстановлением I оксима α-нитро-3,4-метилендиоксипропиофенона, выход 60%. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 12775. И. Мильштейн

17824. Восстановление с $LiAlH_4$. XI. О расщеплении С—С-связей при восстановлении. Дорнов, Фуст (Reduktionen mit $LiAlH_4$. XI. Über eine hydrierende Spaltung von C—C-Bindungen. Dornow Alfred, Fust Klaus Jürgen), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1774—1780 (нем.)

Изучено восстановление динитросоединений действием $LiAlH_4$ (I). Если NO_2-группы находятся у соседних третичных атомов углерода, то происходит разрыв связи между этими атомами и образуются первичные амины. Если NO_2-группы связаны с первичными или вторичными атомами углерода, то восстанавливается одна NO_2-группа, а вторая отщепляется. Высказано предположение о механизме р-ции. 1,2-динитро-1,2-дифенилэтан (II), 2,3-динитро-2,3-диметилбутан (III), 4,5-динитро-4,5-диметилоктан (IV), 9,9'-динитродифлуоренил-(9,9') (V) и 1,1-динитродициклогексил (VI) получают по методу Шехтера и Каплана (см. РЖХим, 1955, 18667). 0,06 моля $K_2S_2O_8$ в 200 *мл* воды смешивают с р-ром 0,05 моля $NaHCO_3$ в 100 *мл* воды, добавляют 0,1 моля Na-соли фенилнитрометана, через 5 час. фильтруют, осадок кипятят со спиртом, отфильтровывают высокоплавкий II, выход 5%, т. пл. 235° (из CH_3COOH); из фильтрата кристаллизуется изомерный II, выход 33%, т. пл. 148—150° (из сп.). Аналогично получены: IV, выход 38%, т. пл. 105—106° (из CH_3OH), и VI, выход 43%, т. пл. 214—216° (из бзл.-лигр.). При восстановлении нитросоединений в эфире или тетрагидрофуране действием I получены следующие амины: 1-амино-1,2-дифенилэтан (из II с т. пл. 148—150°); ацетильное производное, т. пл. 148° (из CH_3OH); $(CH_3)_2CHNH_2$ (из III), выход 100%; 2-аминопентан (из IV); 9-аминофлуорен (из V); циклогексиламин (из VI), выход 77%; α-1,6-диаминоциклодекан (из *транс*-9,10-динитродекалина); хлоргидрат; дипикрат, т. пл. 278—280° (из воды); диацетильное производное, т. пл. 294—296° (из сп.). При выпаривании продукта восстановления II с C_6H_5COCN получен α-бензаминодибензил, т. пл. 177—178°. 0,02 моля VI гидрируют в 200 *мл* CH_3OH над 2 *г* скелетного Ni (нормальное давл. 14 час.), получают циклогексиламин, выход хлоргидрата 83%. 0,1 моля VI и 56 *г* гранулированного Sn кипятят в спирт. р-ре HCl (к-ты) (6 час.), добавляют 15,2 *г* порошка Sn и 136 *г* конц. HCl (к-ты), нагревают еще 8 час., выделяют 1,1'-диаминодициклогексил (VII), выход хлоргидрата 52%, т-ра возгонки 350° (разл.), и *бис*-циклогексилиден (VIII), выход 5—15%, т. пл. 55° (из CH_3OH). 0,5 *г* VII в 40 *мл* абс. эфира смешивают с 1 *г* C_6H_5COCN в 40 *мл* абс. эфира, нагревают (5 мин.), получают 1,1-*бис*-бензаминодициклогексил, т. пл. 146°. При нагревании VII с C_6H_5CHO в абс. эфире получают 1,1'-*бис*-бензилиденаминодициклогексил, выход 100%, т. пл. 144° (из C_6H_6-CH_3OH). К разб. р-ру N_2O_4 в лигроине прибавляют 0,2 *г* VIII, кристаллы VI отфильтровывают. И. Мильштейн

17825. Метилирование аминов диазометаном над катализатором — трехфтористым бором. Мюллер, Рундель, Хубер-Эмден (Methylierung von Aminen durch Diazomethan unter Borfluorid-Katalyze. Müller Eugen, Rundel W., Huber-Emden H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 18, 614 (нем.)

Исследовано метилирование NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, циклогексиламина, анилина, N-метиланилина, пиперидина, морфолина, фенилгидразина и др. Через амин или р-р амина в безводн. эфире (или $CHCl_3$) в присутствии эфирата BF_3 пропускают при т-ре от —80 до +20° газообразный CH_2N_2. При этом из RNH_2 образуются с хорошим выходом $RNHCH_3$ и $RN(CH_3)_2$. R_2NH дают R_2NCH_3. Вместо BF_3 можно применить борный эфир трихлорэтанола или алюминийорганич. соединения. Предложен механизм р-ции: $RNH_2 + BF_3 \rightarrow RNH_2^+ \rightarrow BF_3^- (A) \rightarrow (RNHBF_3)^- H^+ \xrightarrow{RNH_2} (RNH_3)^+ + (RNHBF_3)^- \xrightarrow{CH_2N_2} RNHCH_3 + N_2 + RNH_2 + BF_3$. Образование частично диссоциирующего комплекса *A* подтверждается тем, что 1) в результате р-ции всегда получается смесь аминов, 2) метилируются только амины, дающие устойчивый комплекс с BF_3. Напр. дифениламин в этих условиях в р-цию не вступает. И. Цветкова

17826. Применение *трет*-бутилата натрия для получения натрпроизводных при алкилировании и ами-

ноалкилировании малоновых эфиров. Верье (Emploi du tertio-butylate de sodium comme agent de sodation dans l'alcoylation et l'amino-alcoylation d'esters maloniques. Verrier Michèle), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 905—908 (франц.)

С целью изучения фармакологич. свойств синтезированы производные барбитуровой и тиобарбитуровой к-т, а также ряд β-аминоалкилмалонатов. При алкилировании и аминоалкилировании монозамещ. малоновых эфиров, содержащих разветвленный радикал, для получения Na-производных использован $(CH_3)_3CONa$ (I). $R'(R'')CH—CH(CO_2C_2H_5)_2$ (II) получают по Kopp, Tchoubar (Bull. Soc. chim., 1951, (5), 18, 30). К 0,1 моля I в 80 *мл* безводн. C_4H_9OH при 50° прибавляют смесь 0,1 моля $H_2C(CO_2C_2H_5)_2$ и 0,1 моля 2-бромгексана, после продолжительного нагревания отгоняют р-ритель, обрабатывают водой, извлекают эфиром, выделяют II ($R' = CH_3$, $R'' = C_4H_9$), выход 56%, т. кип. 132—136°/14 *мм*. К 0,1 моля I в 80 *мл* $(CH_3)_3COH$ прибавляют 0,1 моля II, затем 0,1 моля C_2H_5Br, нагревают несколько часов, аналогично предыдущему выделяют $R'(R'')CHC(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$ (III). Синтезированы III (перечислены R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): C_2H_5, C_2H_5, 73, 125—127/11; CH_3, C_3H_7, 75, 139—142/20; CH_3, C_4H_9, 87, 142—145/14; C_2H_5, C_4H_9, 60, 146—148/14; C_3H_7, C_3H_7, 58, 141—144/15; C_3H_7, C_4H_9, 63, 157—160/16; *изо*-C_4H_9, CH_3, 71, 141—143/17. Из III и $CO(NH_2)_2$ (или $CS(NH_2)_2$ в CH_3OH) получены производные барбитуровой к-ты (перечислены R′, R″, т. пл. в °С): C_2H_5, C_2H_5, 145—146; CH_3, C_3H_7, 129—130; CH_3, C_4H_9, 105—107; C_2H_5, C_4H_9, 95—96; C_3H_7, C_3H_7, 114—115; C_3H_7, C_4H_9, 86—88; *изо*-C_4H_9, CH_3, 170—171,5; и производные тиобарбитуровой к-ты (перечислены R′, R″, т. пл. в °С): C_2H_5, C_2H_5, 175—176; CH_3, C_4H_9, 121—122; C_2H_5, C_4H_9, 128—129; C_3H_7, C_3H_7, 168—169; C_3H_7, C_4H_9, 138—139. К 0,1 молю I в 80 *мл* $(CH_3)_3COH$ прибавляют смесь 0,1 моля II с 0,1 моля $Cl(CH_2)_2NR_2'''$, кипятят ~4 часа, выделяют $R'R''CHC(CO_2C_2H_5)_2(CH_2)_2NR'''_2$ (перечислены R′, R″, R‴, т. кип. в °С/*мм*, выход в %, т. пл. хлоргидрата в °С): CH_3, H, C_2H_5, 162—165/20, 45, 105; C_2H_5, C_3H_7, C_2H_5, 184—187/18, 23, —; C_6H_{13}, H, CH_3, 184—185/15, 64, 138; C_6H_{13}, H, C_2H_5, 192—195/14, 73,—. Е. Караулова

17827. Бекмановская перегруппировка в жидкой двуокиси серы. II. Перегруппировка под влиянием галоидов. Токура, Асами, Тада (The Beckmann rearrangement in liquid sulfur dioxide. II. Rearrangement by halogen. Tokura Niichiro, Asami Ryuzo, Tada Ritsuro), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3135—3137 (англ.)

Оксимы циклогексанона (I), циклопентанона, ацетофенона и бензофенона в жидком SO_2 при 20° (обычно 1 час) в присутствии Br_2 (1 моль Br_2 на 1 моль оксима) превращаются соответственно в ε-капролактам (II) (выход 58%), δ-валеролактам (выход 37%), *n*-бромацетанилид (III) (выход 32%) и N-бензоил-*n*-броманилин (IV) (выход 51,6%). При аналогичном действии на 1 моль I 1 моля J_2, смеси Cl_2 и Br_2 (1 : 0,1), смеси Cl_2 и J_2 (1 : 0,1) и смеси SO_2Cl_2 и Br_2 (1 : 0,2) выход II составляет соответственно 34, 72,4, 12,4 и 70,4% (в скобках указаны молярные соотношения реагентов). Со смесью Cl_2 и Br_2 (1 : 0,02 моля) вместо III и IV в аналогичных условиях из соответствующих оксимов получаются *n*-хлорацетанилид и смесь N-бензоил-*o*-хлоранилина с N-бензоил-*n*-хлоранилином соответственно. Авторы полагают, что при этом протекает сначала перегруппировка и лишь потом — галоидирование. Предложены следующие механизмы р-ции: а) $Br_2 \rightarrow Br^+ + Br^-$, $R'R''C = NOH$ (V) $+ Br^+ \rightarrow HBrO + R'C^+ = NR'' \xrightarrow{Br^-} \leftarrow R'CBr = NR''$ (VI) $\xrightarrow{H_2O}$ $R'CONHR''$ (VII); б) V + VI $\rightarrow$ $\rightarrow R''N^+= C(R')ON = CR'R'' \rightarrow R''N = C(R')OC(R') = = NR'' \xrightarrow{HBr}$ VI + VII. С одним Cl_2 в SO_2 р-ция не идет, что авторы объясняют неспособностью Cl_2 диссоциировать в этих условиях на Cl^+ и Cl^-. Эффективность смеси Cl_2-Br_2 объяснена регенерацией Br^+ следующим образом: $Cl_2 + HOBr \rightarrow ClBr + HOCl$; $ClBr \xrightarrow{жидк.\ SO_2} Cl^- + Br^+$. С Br_2 в SO_2 в присутствии воды р-ция также не идет, что отнесено за счет превращения: $Br_2 + 2H_2O + SO_2 \rightarrow \rightarrow 2HBr + H_2SO_4$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 30510. В. Дашунин

17828. Новый метод получения этиленсульфида. Рейнолдс (A new method for the preparation of ethylene sulfide. Reynolds Delbert D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4951—4952 (англ.)

$\overline{CH_2CH_2S}$ (I) получен с выходом 80—88% пиролизом монотиолэтиленкарбоната $\overline{CH_2CH_2SCOO}$ (II). II может быть использован как меркаптоэтилирующий агент. К р-ру 150 *г* фосгена (III) в 300 *мл* этилацетата (IV) добавляют при —15° 158 *г* 2-меркаптоэтанола, полученный р-р приливают при 10° к 237 *г* C_5H_5N и 100 *г* IV, перемешивают при 15—20°, после присоединения всего III нагревают 30 мин. при 35°, промывают холодной водой, подкисленной HCl, органич. слой промывают водой, при перегонке выделяют II в виде $(—CH_2CH_2SCOO)_4$, выход 48,1%, т. кип. 47—50°/0,08 *мм*, $n^{25}D$ 1,5104. 36 *г* II и 0,36 *г* безводн. Na_2CO_3 нагревают при 200°, продукты конденсируют, выход I 88%, $n^{25}D$ 1,4898. И. Цветкова

17829. Синтез нитрилов 2,2-диалкилциклопропанов. Нелсон, Мейентал, Лейн, Бендерли (Synthesis of 2,2-dialkylcycloprорane nitriles. Nelson Edward R., Maienthal M., Lane L. A., Benderly A. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3467—3469 (англ.)

Дитозилат (ДТ) 2,2-диметилпропандиола-1,3 (I) и ДТ 2,2-диэтилпропандиола-1,3 (II) с KCN дают 2,2-диметилциклопропаннитрил (III) и 2,2-диэтилциклопропаннитрил (IV) соответственно. Для доказательства строения III и IV гидролизуют до 2,2-диметилциклопропанкарбоновой к-ты (V) (выход 78%, т. кип. 198—201°, 83—84°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4405; амид, выход 44%, т. пл. 177—177,5° (из этилацетата)) и 2,2-диэтилциклопропанкарбоновой к-ты (VI), т. кип. 109—112°/6 *мм*, $n^{25,5}D$ 1,4488; амид, выход 61%, т. пл. 136—137° (из водн. сп.). Наличие циклопропанового кольца доказано встречным синтезом V и ИК-спектрами III, IV, V и амидов V и VI. ДТ 2-метилпропандиола-1,3 (VII) и ДТ пропандиола-1,3 (VIII) не дают циклопропанового кольца в аналогичных условиях. I получают при добавлении р-ра 52 *г* 2,2-диметилпропандиола-1,3 в C_5H_5N к р-ру 286 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в C_5H_5N при 0°, через 2 часа т-ру повышают до ~20° и оставляют на 12 час., выход I 94%, т. пл. 121—123° (из водн. ацетона). Аналогично получают VII [выход 42%, т. пл. 78—83° (из эф.-пентана)], VIII [выход 55%, т. пл. 94° (из водн. ацетона)] и II [выход 69%, т. пл. 109—110° (из ацетона)]. III получают нагреванием 2 часа 206 *г* I с 97,6 *г* KCN в этиленгликоле при 175—198°, выход 63%, т. кип. 154,5—155,5°, $n^{23}D$ 1,4261, $d_{20}^{24,6}$ 0,8536. Аналогично получают IV, выход 66%, т. кип. 76—77°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4422. Приведены ИК-спектры III, IV, V и амидов V и VI. Н. Куплетская

17830. Хризантемовая кислота. I. Синтез веществ, родственных хризантемовой кислоте. Мацуи, Китамура. **II. Выделение (±)-*транс*-хризантемовой кислоты из смеси (±)-*транс*- и (±)-*цис*-кислот.** Мацуи, Мияно (Chrysanthemic acid. I. Synthesis of substances related to chrysanthemic acid. Mat-

sui Masanao, Kitamura Seiichi. II. A separation of (±)-*trans*-chrysanthemic acid from the mixture of (±)-*trans* and *cis*-acids. Matsui Masanao, Miyano Masateru), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 19, 42—48; 159—160 (англ.)

I. Взаимодействие 15 *г* хлорангидрида хризантемовой к-ты с CH_2N_2, последующее нагревание с 25% NH_4OH, омыление KOH приводит к *цис*-гомохризантемовой к-те, $(CH_3)_2CCH(CH_2COOH)CHCH{=}C(CH_3)_2$, выход 9 *г*, т. пл. 145—156°/14 *мм*, т. пл. 78—79°; *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 47—55°. 35 *г* $(CH_3)_2C(OH)$-$CH_2CH{=}C(CH_3)_2$ и 1 *г* Cu-порошка нагревают при 150—160°, прибавляя $N_2CHCOOC_2H_5$, получают $(CH_3)_2$-$CCH(COOC_2H_5)CHCH_2C(CH_3)_2OH$ (I), т. кип. 113—135°/5 *мм*, $n^{16}D$ 1,4603. Гидролиз I 40% HBr в запаянной трубке при 140° дает 2,2,5,5,-тетраметилтетрагидрофуран и гликолевую к-ту. При взаимодействии 2,7 *г* ангидрида *цис*-гомокароновой к-ты с CH_3MgJ в C_6H_6 получают в-во, т. кип. 120—140°/12 *мм*, из которого при охлаждении выпадает $(CH_3)_2CCHCHCH_2COOC$-$(CH_3)_2$, т. пл. 41° (из петр. эф.). Авторы считают, что этот путь не является удобным для синтеза дигидрохризантемолактона.

II. Смесь (±)-*транс*-(II) и (±)-*цис*-хризантемовых к-т, приготовленную взаимодействием $H_2C{=}C(CH_3)$-$CH{=}CHCH(CH_3)_2$ и $N_2CHCOOC_2H_5$, кипятят 3 часа с 5% H_2SO_4, охлаждают, экстрагируют петр. эфиром, получают смесь II и дегидрохризантемолактона. Последующая экстракция водн. слоя эфиром приводит к (±)-*транс*-δ-оксидигидрохризантемовой к-те (III), т. пл. 96° (из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.). III перегоняют с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в вакууме и получают II, т. кип. 142°/12 *мм*, т. пл. 54°.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 21, 15435. David Stefanye

17831. О применении алкоголята магния в сложноэфирной конденсации. Сообщение I. Лауккапен (Über die Anwendung von Magnesiumalkoholat in der Esterkondensation. I. Mitteilung. Laukkanen L. Pentti), Suomen kem., 1957, 30, № 7-8, B139—B142 (нем.)

Алкоголят магния (АМ) находит применение как конденсирующий агент в сложноэфирной конденсации. В зависимости от мол. соотношений компонентов Mg реагирует как одновалентный или как двухвалентный металл. При 10-часовом кипячении $(C_2H_5O)_2Mg$ (I) с $C_2H_5OOC(CH_2)_4COOC_2H_5$ (II) (1 : 2) Mg реагирует как двухвалентный металл и р-ция приводит к 2-карбэтоксициклопентанону (III), выход 72,5%, т. кип. 106—108°/12,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4525. При 13-часовом кипячении I с II (1 : 1) Mg реагирует как одновалентный металл, выход III 54,8%. Выход III повышается с увеличением растворимости АМ и промежуточного соединения Mg с III в реакционной смеси, а также при отгонке спирта, образующегося в ходе р-ции. Приведены обе возможные схемы превращения II в III в присутствии АМ. Н. Кологривова

17832. Бромирование этилового эфира циклопентанон-2-карбоновой кислоты и некоторых его производных. Запутряев Б. А., Холецкий А. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2214—2219

Конденсацией К-производного этилового эфира циклопентанонкарбоновой к-ты (I, II — эфир) с дибромэтаном выделена фракция 170—199°/1 *мм* (III). Нагреванием III с 30%-ным NaOH 1,5 часа получена 1,4,7,10-декантетракарбоновая к-та, т. пл. 132,5—134° (из воды). Бромирование I в C_6H_6 приводит к этиловому эфиру γ-бромциклопентанонкарбоновой к-ты (IV), т. кип. 94—100°, который образуется также при бромировании II и Cu-производного II. Действие избытка Br_2 на II приводит к дибромпроизводному II (выход 74,6%, т. кип. 133—134°/2 *мм*), который с 2,4-динитрофенилгидразином дает ди-(2,4-динитрофенил)-гидразидогидразон, т. пл. 285° (из этилацетата). IV с анилином дает трициклич. шиффово основание с т. пл. 99—100,5° (из CH_3OH), а с *n*-фенетидином с выходом 50% образуется шиффово основание с т. пл. 109,5—111° (из сп.). В. Бархаш

17833. Гидролиз и перегруппировка 4-(1-карбэтокси-2-оксоциклопентил)-кротоновых эфиров. Херц (Hydrolysis and rearrangement of 4-(1-carbethoxy-2-oxo-cyclopentyl)-crotonic esters. Herz Werner), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 585—587 (англ.)

Показано, что направление гидролиза 4-(1-карбэтокси-2-оксоциклопентил)-кротоновых эфиров зависит от строения эфира и природы к-ты. Гидролиз этилового эфира 4-(1-карбэтокси-2-оксоциклопентил)-кротоновой к-ты разб. HCl (1 : 1) (~ 12 час. кипячения) протекает без перегруппировки и приводит к 4-(2-оксоциклопентил)-кротоновой к-те (I), т. кип. 158—165°/2 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 198—198,5° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 141—141,5°, а гидролиз этилового эфира 4-(1-карбэтокси-2-оксоциклопентил)-пентен-2-овой к-ты (II) сопровождается частичной перегруппировкой и приводит к смеси 4-(2-оксоциклопентил)-пентен-2-овой к-ты (III) [ДНФГ, т. пл. 201—201,5° (из сп.)] и 4-(5-метил-2-оксоциклопентен-3-ил)-бутановой к-ты (IV); ДНФГ, т. пл. 132,5—133°. Этиловый эфир 3-метил-4-(1-карбэтокси-2-оксоциклопентил)-бутен-2-овой к-ты (V) при гидролизе разб. HCl полностью перегруппировывается и дает 4-(4-метил-2-оксоциклопентен-3-ил)-бутановую к-ту (VI), т. кип. 171—173°/1,8 *мм*, $n^{22}D$ 1,5013; СК, т. пл. 201—202° (разл.; из сп.); ДНФГ, т. пл. 170—171,5° (из бзл.). Гидрирование VI над 5%-ным Pd/C приводит к смеси *цис-* и *транс*-4-(4-метил-2-оксоциклопентил)-масляных к-т, т. кип. 166—170°/2 *мм*. Гидролиз II 10%-ной H_2SO_4 протекает без перегруппировки и приводит к III, т. кип. 165—175°/1,5 *мм*, а гидролиз V сопровождается лишь весьма незначительной перегруппировкой и приводит главным образом к 4-(2-оксоциклопентил)-3-метилбутен-2-овой к-те (VII), т. пл. 107—108,5° (из бзл.); ДНФГ, т. пл. 147,5—148,5° (из водн. сп.). Приведены ИК-спектры I, III, VI, VII, СК I, VI и ДНФГ I, III, IV, VI и VII. Л. Хейфиц

17834. Гидролиз некоторых ξ-кетонитрилов. Херц (Hydrolysis of certain ξ-ketonitriles. Herz Werner), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 630-632 (англ.)

Показано, что гидролиз 5-(1-карбэтокси-2-оксоциклопентил)-валеронитрила (I) и этилового эфира 2-оксо-1-(β- (*о*-цианофенил)- этил)- циклопентанкарбоновой к-ты (II) кипячением с конц. HCl протекает без перегруппировки; при этом из I образуется δ-(2-оксоциклопентил)-валериановая к-та (III) (выход 35%, т. кип. 163—168°/1,5 *мм*, т. пл. 57—58° (из бзл.-лигр.), семикарбазон (СК), т. пл. 195—196° (разл.; из сп.); оксим, т. пл. 124—125,5° (из водн. сп.); *n*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 71—72° (из водн. сп.)), а из 6,5 *г* II — 2,4 *г* 2-β-(*о*-цианофенил)-этилциклопентанона (IV) [т. кип. 155—160°/2 *мм*; СК, т. пл. 204—205° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 151,5° (из бзл.)] и 1,8 *г* 2-β-(*о*-карбоксифенил)-этилциклопентанона (V), т. кип. 190° (в бане)/0,5 *мм*; ДНФГ, т. пл. 199—200° (разл.; из сп.). Строение III подтверждено восстановлением по Кижнеру в известную δ-циклопентилвалериановую к-ту, а строение IV и V — спектральными данными. I получен кипячением 2 часа 2-карбэтоксициклопентанона (VI) с $Br(CH_2)_4CN$ в присутствии Na в толуоле, выход I 39%, т. кип. 151—152°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4656; СК, т. пл. 154—156° (из сп.). II синтезирован кипячением (3 дня) VI с *о*-$NCC_6H_4(CH_2)_2Br$ в толуоле в присутствии К, выход 30%, т. кип. 180—

185°/2 *мм*; СК, т. пл. 186,5—188° (из водн. сп.). При конденсации *о*-$NCC_6H_4(CH_2)_2Br$ с диэтиловым эфиром бензилмалоновой к-ты наряду с непрореагировавшим эфиром образуется *о*-цианостирол, выход 55%, т. кип. 95—102°/9 *мм*; дибромид, т. пл. 84,5—85,5°. *о*-$NCC_6H_4(CH_2)_2Br$ получен взаимодействием Br_2 с Ag-солью *о*-$NCC_6H_4(CH_2)_2COOH$, выход 34%, т. кип. 111—116°/2 *мм*, $n^{23}D$ 1,5719. Синтезирован также заведомый образец 4-(2-оксоциклогексил)-масляной к-ты (VII), полученный по схеме: VI $BrCH_2CH{=}CHCOOC_2H_5$ этиловый эфир 4-(1-карбэтокси-2-оксоциклогексил)-кротоновой к-ты (VIII), (т. кип. 170—172°/2,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4788; СК, т. пл. 117—119° (из водн. сп.)) $\xrightarrow[Pd/C]{H_2}$ этиловый эфир 4-(1-карбэтокси- 2-оксоциклогексил)- масляной к-ты [т. кип. 150—152°/1,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4628; СК, т. пл. 114—114,5° (из бзл.-лигр.)] → VII, т. кип. 165—175°/3 *мм*, т. пл. 57,5—59,5° (из петр. эф.); СК, т. пл. 186—187°; оксим, т. пл. 101—103°. Приведены ИК-спектры II—V, VII, VIII и УФ-спектры ДНФГ IV и V. Н. Кологривова

17835. Исследования в области полиметиленовых циклов. XXVI. О реакциях и продуктах взаимодействия циклогександиона-1,3, димедона и ацетилацетона с гидразином и диметилгидразином. Домнин Н. А., Ван Сюй-кунь, Глебовская Н. С. XXVII. О реакциях и продуктах взаимодействия циклогександиона-1,4 и ацетонилацетона с гидразином и диметилгидразином. Домнин Н. А., Зеленина М. Н., Глебовская Н. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1512—1516; 1516—1518

XXVI. Установлено, что ацетилацетон (I) в отличие от циклогександиона-1,3 (II) и димедона (III) дает моногидразонгидрат (МГ) (выход 70%, т. пл. 59,5—60,5°) и бисдиметилгидразон (БДМГ) (выход 77%, т. кип. 75—76°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4810, d_4^{20} 0,9144) и так же, как II и III, образует монодиметилгидразон (МДМГ), выход 83%, т. кип. 74—75°/8,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4930, d_4^{20} 0,9581. БДМГ I при 5-часовом кипячении с HgO и KOH в р-ре спирта дает 1,3,5-триметилпиразол, выход 11% и ~20% (р-ритель CCl_4, атмосфера N_2), т. кип. 64°/10 *мм*, т. пл. 35—37°. Из МГ I при перекристаллизации и при попытке перевести в дигидразон (ДГ), а из МДМГ при нагревании с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (IV) при 150° получен 3,5-диметилпиразол (V), т. пл. 106—108°. Получение V подтверждает, что образование производных пиразола из алифатич. 1,3-дикетонов протекает через стадию МГ. Устойчивость МДМГ и БДМГ I и различие в характере взаимодействия I—III с IV и $(CH_3)_2NNH_2$ (VI) объясняется стереохим. факторами и строением промежуточных продуктов. Из I и $MgBrC_2H_5$ синтезирован метилэтилацетонилкарбинол, выход 5%, т. кип. 100—107°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4612, d_4^{20} 0,9546.

XXVII. Установлено, что ацетонилацетон (VII) в отличие от циклогександиона-1,4 (VIII) при обработке IV дает 2-амино-3,6-диметилдигидропиридазин — продукт циклизации ДГ VII с выделением NH_3 выход 90—95%. Взаимодействием VII с VI получен БДМГ VII, выход 80%, т. кип. 87—90°/5 *мм*, 104—105°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680, d_4^{20} 0,8919. Различие в характере взаимодействия VII и VIII с IV и VI объясняется стереохим. факторами. Сообщение XXV см. РЖХим, 1958, 4515.

С. Кустова

17836. Синтез углеводородов. 60. Гомологи этилбензола из аддуктов алкадиенов с метилэтилмалеиновым ангидридом. Скварченко В. Р., Левина Р. Я., Кузьмин М. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1784—1787

Впервые введен в диеновый синтез метилэтилмалеиновый ангидрид (I), который с бутадиеном (20 час. при 100—120° в присутствии пикриновой к-ты) образовал 1-метил-2-этил-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (II), выход 78% (считая на вошедший в р-цию I), т. кип. 143°/10 *мм*, 137°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4877, $d_4^{20}D$ 1,1391. Кроме II, из реакционной смеси выделены винилциклогексен и ~68% неизмененного I. Из II нагреванием с P_2O_5 получен *о*-метилэтилбензол, выход 51%, т. кип. 165—166°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,5033, d_4^{20} 0,8873. I с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 (12 час. при 140—150°) дает 1,4,5-триметил-2-этил-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (выход 76,3%, т. кип. 161°/14 *мм*, 141°/6,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4880, d_4^{20} 1,0958), который при нагревании с P_2O_5 переходит в 1,2,4-триметил-5-этилбензол, выход 54%, т. кип. 208—209°/745 *мм*, т. заст. от —13,7 до —13,9°, $n^{20}D$ 1,5075, d_4^{20} 0,8888. Исходный I получался по схеме: $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$ (III) $\xrightarrow{NaHSO_3,\ NaCN}$ $CH_3C\cdot(OH)(CN)CH(C_2H_5)COOC_2H_5 \xrightarrow{HCl} CH_3C(OH)(COOH)CH\cdot(C_2H_5)COOH \rightarrow$ I (выход 30%, считая на III, т. кип. 131°/33 *мм*, 123°/22 *мм*, 110°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4720, d_4^{20} 1,1798). Сообщение 59 см. РЖХим, 1958, 14380.

Л. Хейфиц

17837. О бицикло-[0,3,3]-октане. II. Синтез 1-алкилбицикло-(0,3,3)-октанонов-2. Пауль, Вендель (Über Bicyclo-[0.3.3.]-octane. II. Synthese von 1-Alkylbicyclo-[0.3.3]-octanonen-(2). Paul Heinz, Wendel Irmgart), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1342—1348 (нем.)

Синтезирован ряд 1-алкилбицикло-[0,3,3]-октанонов-2 путем конденсации 2-хлорциклопентанона (I) с Na-ацилуксусными эфирами в α-(2-оксоциклопентил)-ацилуксусные эфиры с последующими кетонным расщеплением в 2-(β-кетоалкил)-циклопентаноны, циклизацией последних в 1-алкилбицикло [0,3,3]-октен-1-оны-2 и заключительным гидрированием. К суспензии 7,6 *г* Na в 150 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 43,7 *г* $C_2H_5COCH_2COOCH_3$ в 100 *мл* C_6H_6, а затем (по каплям) р-р 39,5 *г* I в 50 *мл* C_6H_6. Смесь кипятят 5 час., обрабатывают водой и получают метиловый эфир α-(2-оксоциклопентил)-пропионилуксусной к-ты (II), выход 70,2%, т. кип. 155—157°/12 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,4726. Аналогично синтезируют: α-(2-оксоциклопентил)-ацетоуксусный эфир (выход 71%, т. кип. 124—127°/4 *мм*, $n^{17}D$ 1,4721), метиловый эфир α-(2-оксоциклопентил)-*н*-бутирилуксусной к-ты (выход 62%, т. кип. 128—129°/0,7 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,4722), метиловый эфир α-(2-оксоциклопентил)-*н*-валерилуксусной к-ты (выход 58%, т. кип. 152°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4705) и метиловый эфир α-(2-оксоциклопентил)-изовалерилуксусной к-ты, выход 60%, т. кип. 167—169°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4713. Смесь 145 *г* II и 400 *мл* 20%-ной HCl кипятят до прекращения выделения CO_2 (3—4 часа) и получают 1-(β-кетобутил)-циклопентанон-2 (III), выход 80%, т. кип. 129—135°/12 *мм*, $n^{18}D$ 1,4727; *бис*-(2,4-динитрофенилгидразон) (БДНФГ), т. пл. 188—190°; *бис*-(семикарбазон) (БСК), т. пл. 208°. Аналогично синтезируют 1-ацетонилциклопентанон-2 (выход 80%, т. кип. 105—107°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4623; БДНФГ, т. разл. 217—219°; *бис*-(*п*-нитрофенилгидразон), т. разл. 193°; *бис*-(*о*-нитрофенилгидразон), т. разл. 191°; БСК, т. разл. 221°), 1-(β-кетоамил)-циклопентанон-2 (выход 81%, т. кип. 97—99°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4636; БДНФГ, т. пл. 182—183°), 1-(β-кетогексил)-циклопентанон-2 (выход 79%, т. кип. 142—146°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4632; БДНФГ, т. пл. 175° (из этилацетата)) и 1-(β-кето-γ-метиламил)-циклопентанон-2 (выход 75%, т. кип. 130—133°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4601; БДНФГ, т. пл. 185—186°). Смесь 24 *г* II и 1000 *мл* 5%-ного р-ра K_2CO_3 осторожно кипятят, перемешивая, 5 час. и получают III, выход 61%. Смесь 12,7 *г* III и 500 *мл* 5%-ного р-ра KOH кипятят в темноте 5 час., насыщают $(NH_4)_2SO_4$, экстрагируют и получают 1-метилбицикло-[0,3,3]-октен-1-он-2 (IV), выход 82,5%, т. кип. 83—85°/1 *мм*, 107—108°/14 *мм*, $n^{13,5}D$ 1,5144; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 187°. Аналогично синтезируют 1-этилбицикло-[0,3,3]-октен-

1-он-2 (выход 85%, т. кип. 101—102°/9 *мм*, $n^{16,5}D$ 1,5049; ДНФГ, т. пл. 233°), 1-*н*-пропилбицикло-[0,3,3]-октен-1-он-2 [выход 73%, т. кип. 99—102°/3 *мм*, $n^{19}D$ 1,5059; ДНФГ, т. пл. 181° (из сп.)] и 1-изопропилбицикло-[0,3,3]-октен-1-он-2, выход 73%, т. кип. 117—119°/10 *мм*, $n^{21}D$ 1,5024; ДНФГ, т. пл. 184—187°. Смесь 37,8 *г* II и 1000 *мл* 5%-ного р-ра KOH нагревают в темноте 10 час. при 115° и получают IV, выход 32,6%. Гидрируют IV в CH_3OH над скелетным Ni при ~20° и получают 1-метилбицикло-[0,3,3]-октанон-2, выход 82%, т. кип. 85—87°/10 *мм*, $n^{21}D$ 1,4758; ДНФГ, т. пл. 108—109°; семикарбазон (СК), т. пл. 179° (из сп.). Аналогично синтезируют: 1-этилбицикло-[0,3,3]-октанон-2 [выход 80%, т. кип. 101—102°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4751; ДНФГ, т. пл. 143° (из сп.); СК, т. пл. 178°], 1-*н*-пропилбицикло-[0,3,3]-октанон-2 [выход 90%, т. кип. 110—111°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4736; ДНФГ, т. пл. 116,5—117° (из сп.); СК, т. пл. 183—185°] и 1-изопропилбицикло-[0,3,3]-октанон-2 [выход 76%, т. кип. 103—106°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4752; ДНФГ, т. пл. 130° (из сп.); СК, т. пл. 145—147° (из сп.)]. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 74875. В. Андреев

17838. Получение *транс*-гидринданона-5. Гранже, Но, Но (Sur l'obtention de la trans hydrindanone-5. Granger Robert, Nau Pierre, Nau Josette, m-me), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 2, 176—178 (франц.)

Транс-бицикло-[4,3,0]-нонанон-3 (*транс*-гидринданон-5) (*транс*-I) синтезирован следующими способами: а) *транс*-2-карбоксиметилциклопентилуксусную к-ту нагреванием со смесью $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCl превращают в ее ангидрид (т. пл. 37—39°, т. кип. 120—140°/1 *мм*), который при действии CH_3ONa переходит в *транс*-2-карбметоксиметилциклопентилуксусную к-ту (II), т. кип. 140—150°/0,04 *мм*. II превращают по Арндту — Айстерту в метиловый эфир *транс*-β-(2-карбметоксиметилциклопентил)-пропионовой к-ты (*транс*-III — к-та) (выход 64%, т. кип. 120°/1 *мм*, $n^{18}D$ 1,4575), омылением которого получают *транс*-III, т. пл. 83°. *Транс*-III с 10%-ным кол-вом $Ba(OH)_2$ при 340—360° превращается с выходом 62% в *транс*-I, т. кип. 65—70°/1 *мм*; два 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ), т. пл. 183° и 118°; *n*-нитрофенилгидразон (НФГ), т. пл. 172° (разл.); семикарбазон, т. пл. 213° (разл.); б) конденсацией этилового эфира β-(2-оксоциклопентил)-пропионовой к-ты с $CNCH_2COOC_2H_5$ получен этиловый эфир 2-(2′-карбэтоксиэтил)-циклопентилиденциануксусной к-ты, гидрированием которого над Pd получен этиловый эфир 2-(2′-карбэтоксиэтил)-циклопентилциануксусной к-ты. Омылением и декарбоксилированием последнего получена смесь *цис*- и *транс*-III, из которой в присутствии $Ba(OH)_2$ при 320—340° образуется сначала *цис*-I (ДНФГ, т. пл. 171°; НФГ, т. пл. 131°), а затем при 340—360° — *транс*-I; в) бицикло-[3,3,0]-октанон-3 превращают в его циангидрин, затем в ацетат циангидрина, восстановлением которого $LiAlH_4$ получают смесь стереоизомерных 3-аминометил-*цис*-бицикло-[3,3,0)-октанолов-3 (*цис*-IV — смесь), т. пл. 31°; N-бензоильное производное (БП), т. пл. 151° и 122—124°. *Цис*-IV при действии HNO_2 дает *цис*-I, выход 50—60%. *Транс*-IV (существует лишь в виде рацемата, т. пл. 52—53°; БП, т. пл. 133°; пикрат, т. пл. 177°) в тех же условиях превращается в *транс*-I, выход 50—60%. В. Дашунин

17839. Октагидробензинданы. Синтез 3-карбэтокси-Δ⁸-октагидро-5,6-бензинданона-1 и 3-карбэтокси-Δ⁸-октагидро-4,5-бензинданона-1. Эль-Аббади (Octahydrobenzindanes. Synthesis of 3-carbethoxy-Δ⁸-octahydro-5,6-benzindan-1-one and 3-carbethoxy-Δ⁸-octahydro-4,5-benzindan-1-one. El-Abbady A. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1757—1759 (англ.)

Из *цис*-β-декалона (I) и *транс*-α-декалона (II) конденсацией Штоббе с последующей циклизацией синтезированы 3-карбэтокси-Δ⁸-октагидро-5,6-бензинданон-1 (III) и соответственно 3-карбэтокси-Δ⁸-октагидро-4,5-бензинданон-1 (IV). Кипячением I (45 мин. в атмосфере N_2) с диэтиловым эфиром янтарной к-ты в присутствии *трет*-C_4H_9OK получен моноэтиловый эфир β-карбокси-β-(*цис*-β-Δ²-октагидронафтил)-пропионовой к-ты (V — эфир, VI — к-та), выход 68%, т. кип. 179—180°/0,2 *мм*, $n^{21}D$ 1,5013. Аналогично получен монометиловый эфир VI, выход 65%, т. кип. 172—173°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5043, переведен в VI, т. пл. 121—123° (из бзл.). 6-часовым кипячением V с $ZnCl_2$-$(CH_3CO)_2O$-лед. CH_3COOH в атмосфере N_2 получают III, выход 54%, т. кип. 160—162°/0,2 *мм*, 125—130°/0,05 *мм*, $n^{21}D$ 1,5160; семикарбазон (СК), т. пл. 210—211° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 133—134° (из сп.). Моноэтиловый эфир β-карбокси-β-(*транс*-α-Δ′-октагидронафтил)-пропионовой к-ты (VII — эфир, VIII — к-та), синтезированный аналогично V и II, 5-часовым кипячением с $ZnCl_2$-$(CH_3CO)_2O$-лед. CH_3COOH превращают в IV, выход 8,9 *г* из 14 *г* VII, т. кип. 163—165°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5190; СК, т. пл. 222—223° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 199—200° (из сп.-этилацетата). При кипячении с конц. HCl (1 час) III и IV дают соответственно Δ⁸-октагидро-5,6-бензинданон-1 (IX), выход 80%, т. кип. 120° (в бане)/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5415; СК, т. пл. 227,5—228,5° (разл.; из *н*-C_4H_9OH); ДНФГ, т. пл. 216—218° (разл.; из сп. ксилола), и Δ⁸-октагидро-4,5-бензинданон-1 (X), выход 3 *г* из 5,2 *г* IV, т. кип. 104—105°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5360; ДНФГ, т. пл. 203—204° (из сп.-ксилола). Строение III и IV установлено по УФ-спектрам, строение IX — дегидрированием в 5,6-бензиндан (XI), а X — гидрированием над 10%-ным $Pd/BaSO_4$, в декагидро-4,5-бензинданон-1, т. пл. 57,5—59°; ДНФГ, т. пл. 213—214° (из сп.-ксилола). Гидрированием V над PtO_2 получают после гидролиза β-карбокси-β-(*цис*-β-декагидронафтил)-пропионовую к-ту, т. пл. 174—176° (из сп.-петр. эф.). Кипячением с лед. CH_3COOH и конц. HCl VIII, т. пл. 173° (из бзл.-петр. эф.), превращают в β-карбокси - γ -(*транс*-α-декалил)- спиробутиролактон, т. пл. 181—182° (из бзл.-петр. эф.). Приведены УФ-спектры III, IX и XI, ДНФГ III и IX, СК III и IX. С. Кустова

17840. 2-кето-1-метил-Δ¹⁽⁸⁾-тетрагидроиндан. Хартман (2-keto-1-methyl-Δ¹⁽⁸⁾-tetrahydroindan. Hartman John A.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 466—468 (англ.)

2-кето-1-метил-Δ¹⁽⁸⁾-тетрагидроиндан (I) синтезирован по схеме: 2-карбэтоксициклогексанон (II) → 2-(2′-оксо-1′-бутил)-2-карбэтоксициклогексанон (III) → I. Из III при действии C_2H_5ONa получен 9-карбэтокси-2-кето-1-метил-Δ¹⁽⁸⁾-тетрагидроиндан (IV), который при обработке 5%-ным NaOH также дает I. Попытки получить из I соответствующий углеводород не удались, так как восстановление I $LiAlH_4$ идет без дегидратации, а этилентиокеталь I [получен при действии на I этандитиола (2 дня при ~20°) в присутствии BF_3, выход 79%, т. пл. 66—67,4° (из CH_3OH)] не десульфируется под действием скелетного Ni. К суспензии 10,4 *г* NaH в C_6H_6 при т-ре ~20° в атмосфере N_2 прибавляют 85 *г* II и 68 *г* 1-бромбутанона-2, нагревают 22 часа при 80°, выход III 57%, т. кип. 115—117°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4711; *бис*-семикарбазон, т. пл. 198,8—200° (из диметилформамида). 10 *г* III, 30 *мл* C_2H_5OH и 50 *мл* 5%-ного р-ра NaOH кипятят ~12 час. в атмосфере N_2, нейтрализуют и экстрагируют эфиром I, выход 74%, т. кип. 74—81°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5168; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 195,2—196° (разл.; из сп.-этилацетата); семикарбазон, т. пл. 204,6—206° (разл.; из сп.). 47 *г* III оставляют на 2 часа при ~20° с р-ром C_2H_5ONa (из 6,8 *г* Na и 300 *мл* сп.), подкисляют CH_3COOH и экстрагируют IV эфиром, выход 39%, т. кип. 105—107°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5018. Приведены УФ-спектры I, III и IV. Н. Куплетская

17841. Перегруппировка, сопровождающая присоединение реактива Гриньяра к енололактонам. Цвален, Хортон, Фудзимото (Rearrangement in the addition of Grignard reagents to enol lactones. Zwahlen Kenneth D., Horton W. J., Fujimoto George I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3131—3135 (англ.)

С целью исследования механизма р-ции енололактонов стероидного ряда с RMgX, приводящей к Δ^4-3-кетосоединениям, изучено взаимодействие лактона β-[1-(1-метил-окси-1,4-дигидронафтил)]-пропионовой к-ты (I) с CH_3MgJ (II) и C_6H_5MgBr (III). I (9,5 ммоля) при действии II (из 54 ммоля Mg) претерпевает превращение, протекающее с перегруппировкой С-атома карбоксила к β-ненасыщ. С-атому и приводящее к 2,3-бенз-1,6,9-триметилбицикло-[3,3,1]-нонен-2-диолу-6,9 (IV), выход 42%, т. пл. 143—145° (из бзл.-петр. эф. и водн. CH_3OH). I (2 *г*) при действии III (из 0,27 *г* Mg) образует с выходом 33% 2,3-бенз-1-метил-6-фенилбицикло-[3,3,1]-нонен-2-ол-6-он-9 (V), т. пл. 178—179° (из бзл.-петр. эф.). Подобная перегруппировка имеет место и при взаимодействии RMgX с виниловыми эфирами. I приготовлен следующим путем: алкилированием тетралона-2 с помощью CH_3J получен 1-метилтетралон-2 (VI) (выход 50%, т. кип. 134°/14 *мм*), который при действии $Br(CH_2)_2COOC_2H_5$ дает этиловый эфир β-[1-(1-метил-2-кето-1,2,3,4-тетрагидронафтил)]-пропионовой к-ты (VII — к-та), выход 48%, т. кип. 133—134°/0,2 *мм*, $n^{26}D$ 1,5250; семикарбазон (СК), т. пл. 123,5—125° (из водн. сп.); СК VII, т. пл. 189—190° (разл.; из сп.). VII с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в $(CH_3CO)_2O$ (12 час., ~20°) превращается в I, выход 87%, т. кип. 155—162°/0,6 *мм*, т. пл. 99—102°, т. субл. 95° (в бане)/0,2 *мм*. Строение V доказано встречным синтезом из VI и хлоргидрата β-диметиламинопропиофенона, выход V 41%, т. пл. 184,5—186° (из бзл.-петр. эф.); оксим, т. пл. 248—251° (из водн. диоксана-сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 214—218° (из водн. сп.). V при восстановлении $LiAlH_4$ превращается в 2,3-бенз-1-метил-6-фенилбицикло-[3,3,1]-нонен-2-диол-6,9 (выход 68%, т. пл. 197—198° (из ацетона)), который при действии $SOCl_2$ в C_5H_5N переходит в его циклич. средний эфир с H_2SO_3, т. пл. 142—143° (разл.; из ацетона). V при кипячении со смесью CH_3COOH и HCl дегидратируется, давая 2,3-бенз-1-метил-6-фенилбицикло-[3,3,1]-нонадиен-2,6-он-9 (VIII), выход 75%, т. кип. 168°/0,4 *мм;* ДНФГ, т. пл. 206—206,6 (из сп.-этилацетата). VIII при гидрировании над Pt (из PtO_2) поглощает 1 моль H_2, образуя в-во $C_{20}H_{20}O$, которое не восстанавливается по Хуан — Минлону, а при восстановлении по Клемменсену дает в-во $C_{20}H_{22}$, т. кип. 168°/0,5 *мм*. Это превращение, по мнению авторов, сопровождается перегруппировкой, которая не была изучена. При взаимодействии $CH_3COOC(CH_3)=CH_2$ с II получается 2,4-диметилпентандиол-2,4, т. кип. 100°/17 *мм; бис*-3,5-динитробензоат (*бис*-ДБ), т. пл. 166,5—168,2° (из водн. сп.). Аналогично из $CH_3COOCH=CH_2$ и C_2H_5MgBr получается 3-метилгептадиол-3,5, т. кип. 117°/16 *мм; бис*-ДБ, т. пл. 156,3—157° (из ацетона-CH_3OH). VI при действии йодметилата β-диэтиламинобутанона-2 дает 4а-метил-4,4а,9,10-тетрагидро-2(3Н)-2-оксофенантрен (IX), выход 34%, т. кип. 130—160°/0,5 *мм*, т. пл. 90—91° (из бзл.-петр. эф.). Приведены ИК- и УФ-спектры IX.

В. Дашунин

17842. Оксибензотропоны. Часть IV. 1,2,3,4-тетрагидро-5,8-диметокси-2,3 - метилен - 1,4 - диоксонафталин. Гарден, Томсон (Hydroxybenzotropones. Part IV. 1 : 2 : 3 : 4-tetrahydro-5 : 8-dimethoxy-2 : 3-methylene-1 : 4-dioxonaphthalene. Garden J. F., Thomson R. H.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2851—2854 (англ.)

Прямым синтезом и с помощью спектров доказано, что в-во, которое авторы считали диметоксибензоциклогептадиендионом (РЖХим, 1957, 41038) является 1,2,3,4-тетрагидро-5,8-диметокси-2,3-метилен-1,4-диоксонафталином (I). I синтезирован тремя способами: 1) к р-ру 3,1 *г* 1′,4′-диоксибензоциклогептендиона-3,7 в CH_3COOH прибавляют р-р 1,5 *мл* Br_2 в CH_3COOH, через 48 час. выделяют 4,6-дибром-1,4-диоксибензоциклогептендион-3,7 (II), выход 58%, т. пл. 180° (из петр. эф.). 2,8 *г* II кипятят с 12 *г* NaJ в ацетоне, выход 1, 2, 3, 4-тетрагидро-5, 8-диокси-2, 3-метилен-1, 4-диоксонафталина (III) 66%, т. пл. 173° (из петр. эф.). III нагревают с $(CH_3)_2SO_4$, выход I 80%, т. пл. 163° (из CH_3OH); 2) аналогичная обработка 1′,4′-диметоксибензоциклогептендиона-3,7 также приводит к I, выход 34%; 3) 3-ацетокси-1′,4′-диметоксибензоциклогептадиен-1,3-он-7 бромируют N-бромсукцинимидом и обрабатывают р-ром KOH в CH_3OH, получают I; при этом наряду с I образуется в-во с т. пл. 131° (из этилацетата-петр. эф.). Необходимый для сравнения спектров 4,7-диметоксииндандион-1,3 (IV) получают двумя способами: 1) 6 *г* 3,6-диметоксифталевого ангидрида нагревают с 4 *г* CH_3COOK и 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 2 часа на водяной бане и 3 часа при 150—155°, выход 3,6-диметоксифталоилуксусной к-ты (V) 39%, т. пл. 264° (из диоксана). Р-р 1,5 *г* V в CH_3OH нагревают 5 час. на водяной бане с CH_3ONa (из 1,5 *г* Na), выход IV 81%, т. пл. 201° (из CH_3OH); 2) 1,7 *г* диметил-3,6-диметоксифталата, 4 *мл* этилацетата и 0,3 *г* Na нагревают с 2—3 каплями C_2H_5OH 6 час. на водяной бане, получают 280 *мг* IV, т. субл. 150°/0,1 *мм;* диоксим, т. пл. 295—298° (разл.; из диметилформамида); бензилиденовое производное, т. пл. 218° (из CH_3OH). 0,3 *г* IV при кипячении 1 час с 2 н. NaOH и обработке разб. HCl дают 160 *мг* 3-окси-4,7-диметокси-3-метилфталида (VI), т. пл. 200° (из воды). VI получают также при нагревании V с р-ром $NaHCO_3$. При попытке получения IV нагреванием 6 час. до 50—60° смеси 1 *г* диметилового эфира гидрохинона, 1 *г* малоновой к-ты и 3,5 *г* $(CF_3CO)_2O$ и обработке 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ из хлороформенного экстракта выделяют 2,5-диметоксиацетофенон, т. кип. 140—145° (в бане)/0,05 *мм*, т. пл. 21°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 172°. Приведены УФ-спектры I, III, IV, ИК-спектры I, IV, VI и обсуждаются некоторые аномалии в спектрах I. Часть III см. РЖХим, 1957, 41040.

Н. Куплетская

17843. Изучение алициклических соединений. XI. Попытки синтеза 5,6-бензазулена и бензгепталенов. Амиэл, Гинзбург (Alicyclic studies. XI. Attempted syntheses of 5 : 6-benzazulene and benzheptalenes. Amiel Yaacov, Ginsburg David), Tetrahedron, 1957, 1, № 1/2, 9—18 (англ.)

Конденсация Михаэля 1-бензоилциклопентена (I) (58 *г*) с дибензиловым эфиром малоновой к-ты (116 *г*) под влиянием *трет*-C_4H_9OK (3 часа при 60° и 12 час. при 20°) приводит к дибензиловому эфиру *транс*-2-бензоилциклопентилмалоновой к-ты (II), который после ~12 час. стояния с 33%-ным р-ром HBr в лед. CH_3COOH дает монобензиловый эфир *транс*-2-бензоилциклопентилмалоновой к-ты (III), а при кипячении 4 часа с HBr-CH_3COOH — свободную к-ту (IV), т. пл. 144—145° (из CCl_4). При попытке гидрогенолиза II с помощью 10%-ного Pd/C (55°, ~4 *ат*) получена смесь бензоилциклопентана (из непрореагировавшего I) (35 *г*), III (выход 17 *г*) и IV, выход 40 *г*. Декарбоксилированием (180—190°, 20 мин.) из III получена *транс*-2-бензоилциклопентилуксусная к-та (V) (т. кип. 133—138°/0,5 *мм*, т. пл. 66—67° (из CCl_4)), а из IV — бензиловый эфир V (VI) [т. кип. 190—200°/1,4 *мм;* 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 124—125° (из сп.)], существующий частично, как показывает ИК-спектр, в форме псевдоэфира. При кипячении VI со спирт. р-ром KOH получают V, выход, считая на I,

52%. В одном случае декарбоксилирование кислых продуктов каталитич. гидрогенолиза II привело к смеси V и *транс*-δ-лактона (VII) [т. пл. 109° (из эф.)], строение которого подтверждено ИК-спектром и восстановлением в *транс*-β-(2-α-оксибензилциклопентил)-этанол, т. пл. 120° (из эф.). При восстановлении V $NaBH_4$ в CH_3OH образуется 2-α-оксибензилциклопентилуксусная к-та (VIII) [т. пл. 108,5° (из CCl_4)], а при аналогичном восстановлении VI — бензиловый эфир VIII (IX), при щел. гидролизе давший VIII. Кипячение VIII с β-$C_{10}H_7SO_3H$ (X) в толуоле или нагревание VIII при 100° (1 час) с 50%-ной H_2SO_4 приводят к устойчивому *цис*-γ-лактону (XI), который образуется также при кипячении (48 час.) VII с 50%-ной H_2SO_4 и CH_3COOH. При восстановлении V по Хуан — Минлону получена *транс*-2-бензилциклопентилуксусная к-та (XII), выход 95%, т. кип. 160—166°/0,5 *мм*, т. пл. 53—54° (из петр. эф.). Циклизация XII в присутствии полифосфорной к-ты или кипячение (2 часа) хлорангидрида XII с 1,1 моля $AlCl_3$ в CS_2 привели к *транс*-7-кето-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидро-5,6-бензазулену (XIII), выходы соответственно 96 и 65%, т. кип. 120—123°/0,3 *мм*, т. пл. 56° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 194—196° (из сп.-этилацетата); оксим, т. пл. 153,5—154,5° (из CH_3OH); семикарбазон (СК), т. пл. 210—211° (из сп.). При восстановлении XIII $NaBH_4$ в CH_3OH получен *транс*-7-окси-1, 2, 3, 4, 7, 8,9,10-октагидро-5,6-бензазулен (XIV) [выход колич., т. пл. 128° (из петр. эф.)], дегидратация которого нагреванием с X в толуоле привела к *транс*-1,2,3,4,9,10-гексагидро-5,6-бензазулену (XV), т. пл. 33—35°. При попытке дегидрирования XV кипячением с N-бромсукцинимидом (XVI) в CCl_4 и последующей обработке 2,6-лутидином получен неизмененный XV. При хроматографировании продукта р-ции XV с XVI на Al_2O_3 (до обработки лутидином) выделены неизмененный XV, гидро-5,6-бензазулен неустановленного строения с т. пл. 188—189° (из петр. эф.), бесцветный дибромгидро-5,6-бензазулен неустановленного строения с т. пл. 72° (из пентана), темно-пурпурное в-во, которому придана структура 1(?),3(?)-дибром-5,6-бензазулена (XVII) (т. пл. >360°; тринитробензолат (т. пл. 118—121°) и зелено-фиолетовый тетрабромазулен невыясненной структуры (XVIII), т. пл. 224—226° (из диоксана). Аналогично IV из 1-бензоилциклогептана приготовлена *транс*-2-бензоилциклогептилмалоновая к-та, т. пл. 169—170° (из CCl_4). Декарбоксилирование неочищ. продукта гидрогенолиза (см. выше) привело к 2-бензоилциклогептилуксусной к-те (XIX) [т. кип. 190—194°/0,2 *мм*, т. пл. 95—96° (из гептана)] и бензиловому эфиру XIX (XX) (т. кип. 145—155°/0,2 *мм*), существующему в значительной степени в форме псевдоэфира. При кипячении с р-ром HBr в CH_3COOH (2 часа) XX превращается в XIX, общий выход XIX 53%. Восстановление XIX по Хуан — Минлону привело к *транс*-2-бензилциклогептилуксусной к-те (XXI), выход почти колич., т. кип. 166—169°/0,5 *мм*, т. пл. 63,5—64,5° (из пентана). Циклизация XXI действием полифосфорной к-ты или циклизация хлорангидрида XXI с помощью $AlCl_3$ в CS_2 привела к *транс*-4-кето-1, 4, 5, 6, 7, 8,9,11,12-декагидро-2,3-бензгепталену (XXII), выходы соответственно колич. и 81%, т. кип. 152—160°/0,6 *мм;* ДНФГ, т. пл. 247—248° (из сп.-этилацетата); оксим, т. пл. 155—156° (из CH_3OH); СК, т. пл. 202—203° (из сп.). При восстановлении XXII $NaBH_4$ в CH_3OH получен *транс*-4-окси-1,4,5,6,7,8,9,10,11,12-декагидро-2,3-бензгептален [выход колич., т. пл. 108—109° (из петр. эф.)], дегидратация которого с помощью X привела к *транс*-1,6,7,8,9,10,11,12-октагидро-2,3-бензгепталену (XXIII), т. кип. 122—126°/0,2 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,5794. При попытках дегидрирования XXIII обработкой XVI возвращалось значительное кол-во неизмененного XXIII и образовались Br-содержащие в-ва невыясненного строения. Кипячение XXIII с 1 молем XVI и последующая обработка 2,6-лутидином привели к неизмененному XXIII и бенациклогептанотрополону (XXIV), т. кип. 193°/0,3 *мм*, т. пл. 86—88° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 242,5—243° (из сп.-этилацетата). Описанным методом (РЖХим, 1954, 18001) приготовлена *транс*-3-кето-2-фенилциклогептилуксусная к-та (XXV) [т. пл. 115° (из бзл.)], которая при восстановлении по Хуан — Минлону дала 2-фенилциклогептилуксусную к-ту (XXVI), выход почти колич., т. пл. 68° (из гексана). Из XXV по р-ции Арндта — Эйстерта получена *транс*-3-кето-2-фенилциклогептилпропионовая к-та (XXVII) [выход 50%, т. пл. 116—118° (из петр. эф.)], выделенная обработкой безводн. HF, при которой XXVII не изменяется, а XXV количественно превращается в *транс*-5,11-дикето-6,6a,7,8,9,10,11,11a-октагидро-5H-циклогепта-(a)-нафталин, т. пл. 106° (из петр. эф.). Аналогично из XXVI получена *транс*-2-фенилциклогептилпропионовая к-та (XXVIII), выход 55%, т. кип. 152—158°/0,5 *мм;* метиловый эфир, т. кип. 167°/2 *мм;* непрореагировавшая XXVI при обработке HF дает *транс*-5-кето-6,6a,7,8,9,10,11,11a-октагидро-5H-циклогепта-(a)-нафталин, т. пл. 60—61°. При действии на хлорангидрид XXVIII $AlCl_3$ в CS_2 или при обработке XXVIII полифосфорной к-той получен *транс*-3-кето-3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,10,11,12-декагидро-1,2-бензгептален (XXIX), выходы соответственно 1,05 *г* (из 2,5 *г* XXVIII) и почти колич., т. кип. 190°/0,4 *мм;* СК, т. пл. 204° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 209—211° (из сп.). Обработка хлорангидрида XXVII $AlCl_3$ в CS_2 привела к *транс*-3,10-дикето-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-декагидро-1, 2-бензгепталену (XXX); моно-ДНФГ, т. пл. 197—199° (из диоксана). Приведены ИК-спектры V — VII, IX, XI, XIII, XIV, XX, XXII, XXIV, XXIX, XXX и моно-ДНФГ XXX и УФ-спектры XV, XVII, XVIII, XXII — XXIV, XXIX, XXX, ДНФГ XIII, XXII, XXIX и СК XIII, XXII и XXIX. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 7884. В. Андреев

17844. Исследование конденсации циклогексанона с ацетальдегидом. Сообщение II. Бэрбулеску (Cercetări asupra condensării ciclohexanonei cu aldehida acetică. II. Bărbulescu N.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 13, 101—112 (рум.; рез. русск., франц.)

3,4-тетраметилен-2-метилбицикло-[3,3,1] - нонанол - 4-он-9 (I), т. пл. 158—159° (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1957, 57433), при перегонке в вакууме (1,3 *мм*) превращается в 1,1-ди-(2'-оксоциклогексил)-этан (II), выход 260 *г* (из 280 *г* I), т. кип. 167—168°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5065, что обусловлено наличием в I следов щелочи, которые могут быть удалены лишь перекристаллизацией из лед. CH_3COOH, но не удаляются при промывке водой, разб. HCl и при перекристаллизации из ацетона. I (90 *г*), не содержащий щелочи, при перегонке под атмосферном давлением (т-ра > 280°) дегидратируется, давая наряду с неисследованными продуктами 3,4-тетраметилен-2-метилбицикло-[3,3,1]-нонен-4-он-9 (55 *г*), т. кип. 135—136°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5250. При перегонке под атмосферным давлением (т-ра ~295°) II распадается на циклогексанон (III) и 2-этилиденциклогексанон (IV) (т. кип. 77—79°/10 *мм*, 85—86°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4915; семикарбазон, т. пл. 192—194°), который при озонолизе дает CH_3CHO и адипиновую к-ту. Диоксим II, т. пл. 164° (из сп.), при гидрировании над скелетным Ni в спирте при 100 *ат* и 130° переходит в 9-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин (V), т. пл. 40°, т. кип. 164—166°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5627, d_4^{20} 1,0653 [очищен через хлоргидрат (ХГ)];

ХГ, т. пл. 212—214° (из сп.); пикрат, т. пл. 154—156° (из бзл.). Получены также соль **V** с H_2PtCl_6, т. пл. 219—220° (разл.), и ферроцианаты состава $C_{14}H_{23}N \cdot H_4Fe(CN)_6$ и $(C_{14}H_{19}N)_2 \cdot H_3Fe(CN)_6$. Показано, что **IV**, конденсируясь с **III**, образует **I**, на основании чего предложен механизм образования **I**, по которому **III** с CH_3CHO сначала дает 2-(1'-оксиэтил)-циклогексанон, дегидратирующийся в **IV**, последний с **III** переходит в **II**, который затем превращается в **I**. В. Дашунин

17845. Избирательное восстановление дибораном — агентом кислотного типа. Браун, Рао (Selective reduction with diborane, an acidic-type reducing agent. Brown Herber C., Rao B. S. Subba), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1135—1136 (англ.)

Диборан (I) в р-ре диглима (II) или тетрагидрофурана (III) предложен в качестве избирательного восстановителя, отличающегося в заметной степени от борогидридов щел. металлов. Так, I быстрее восстанавливает альдегиды и кетоны, чем хлорангидриды к-т, нитрилы, чем сложные эфиры, и легко восстанавливает карбоновые к-ты. В 0,2 моля *м*-$NO_2C_6H_4CN$ в 150 *мл* **III** в атмосфере N_2 пропускают за 1 час 0,08 моля **I** (получают в отдельном реакторе добавлением р-ра 0,135 моля $NaBH_4$ в 125 *мл* **II** к 0,2 моля $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ (**IV**) в 25 *мл* **II**), оставляют на 1 час, добавляют спирт, пропускают сухой HCl, выход неочищ. *м*-$NO_2C_6H_4CH_2NH_2 \cdot HCl$ 88%, т. пл. 225—227° (из сп.). 0,2 моля *п*-$NO_2C_6H_4COOH$ (**V**) медленно прибавляют к 0,18 моля $NaBH_4$ в 150 *мл* **II** (под N_2), при охлаждении за 1 час приливают 0,22 моля **IV**, через 1 час после гидролиза получают *п*-$NO_2C_6H_4CH_2OH$, выход 79%, т. пл. 91—93°. По этим методам проведены р-ции со следующими соединениями (даны исходное в-во, время р-ции в час., кол-во молей **I**, прореагировавшее с 1 молем исходного в-ва): бензальдегид, 1,1; бензофенон, 1, 1; γ-бутиролактон, 1, 2; окись стирола 1, 1,2; азобензол, 1, 1,1; C_6H_5COOH, 0,5, 2,8; **V**, 0,5, 2,5; C_6H_5CN, 0,5, 2; C_3H_7CN, 1, 2; C_6H_5COCl, 2, 0,4; *изо*-C_3H_7COCl, 2, 0,4; $C_6H_5COOC_2H_5$, 2, 0,4; $C_6H_5NO_2$, 2, 0,1; $CH_3(CH_2)_2NO_2$, 2, 0,1; нафталин, 2, 0. В. Загоревский

17846. Попытка окислительного расщепления некоторых продуктов взаимодействия $LiAlH_4$ с галоидными соединениями и нитрилами. Соффер (Attempted oxygenolysis of some halide $LiAlH_4$ and nitrile — $LiAlH_4$ reaction products. Soffer Louis M.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 998—999 (англ.)

Восстановление $C_6H_5CH_2Br$ в эфире или тетрагидрофуране действием $LiAlH_4$ (30—50°) дает толуол. При обработке промежуточного продукта O_2 (2—18 час., 35—65°) О-содержащие в-ва выделить не удалось. При недостатке $LiAlH_4$ вернулся исходный бромид. Аналогично из *н*-$C_8H_{17}Br$ получен только октан, из капронитрила — гексиламин. Восстановление $C_6H_5CH_2CN$ (I) при —75° с последующей обработкой O_2 6 час. при 35° дало 50% I и 10% $C_6H_5CH_2CHO$; при недостатке $LiAlH_4$ (весь процесс при 35°) с выходом 7% выделен α-фенил-β-аминоэтанол. А. Кост

17847. Изучение синтеза терефталевой кислоты и ее производных. XIV. Этилирование толуола. Кобаяси, Акиёси, Мацуда, Нагахама, Такара (トルエンのエチル化反應. 小林黎人，秋吉三郎，松田晶，長浜靜男，宝田修)，工業化學雜誌, Kōgё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 1, 69—73 (японск.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1957, 47872, 47873) изучено этилирование толуола (**I**) посредством этилена (**II**) в присутствии $AlCl_3$. При проведении **II** (10 *л/час*) через 200 *г* **I** в присутствии 4% $AlCl_3$ общий выход смеси *о*-(**III**), *м*-(**IV**) и *п*-этилтолуола (**V**) увеличивается при повышении т-ры от 0 до 80° с 16 до 49%; причем содержание **III** в смеси понижается с 47,8 до 11,9%; содержание **IV** увеличивается с 29,4 до 61,2%, а содержание **V** изменяется незначительно (от 22,8 до 26,9%). Увеличение кол-ва $AlCl_3$ с 2 до 15—20% также приводит к возрастанию общего выхода, увеличению содержания **IV** и снижению кол-ва **V** в смеси; содержание **III** и в этом случае изменяется мало. Время р-ции мало влияет на общий выход и содержание изомеров в смеси. Увеличение кол-ва **II** приводит к некоторому снижению общего выхода, несколько увеличивает содержание **III** и **V** в смеси и уменьшает содержание **IV**. Колич. изменения содержания изомеров в смеси объяснены легкостью изомеризации **III** в присутствии $AlCl_3$ в **V** и в особенности в **IV**. Это подтверждено опытами изомеризации **III** в условиях опыта этилирования **I**. Для анализа смесей изомеров применялся инфракрасный спектроскопич. метод. Л. Яновская

17848. Алкилирование бензола полигалоидными соединениями в присутствии насыщенных углеводородов и хлористого алюминия. Шмерлинг, Уэлч, Лувизи (Alkylation of benzene with polyhalides in the presence of saturated hydrocarbons and aluminum chloride. Schmerling Louis, Welch Robert W., Luvisi J. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2636—2642 (англ.)

В развитие предыдущих работ (см. РЖХим, 1956, 61396; 1957, 54322), показано, что при р-циях C_6H_6 с полигалоидозамещенными (ПГ) в присутствии $AlCl_3$ и насыщ. углеводородов (УВ), содержащих *трет*-С-атом и являющихся вследствие этого донорами водорода, образуются алкилбензолы. Так при взаимодействии C_6H_6 и CH_3CHCl_2 (**I**) в присутствии $AlCl_3$ образуется $CH_3CH(C_6H_5)_2$ (**II**); в тех же условиях, но при добавлении метилциклопентана (**III**), основными продуктами р-ции являются $C_2H_5C_6H_5$ (**IV**), выход 42%, и метилциклопентилбензол (**V**), выход 38%. Последний по данным ИК-спектров почти не содержит (1-метилциклопентил)-изомера. Р-ция протекает, вероятно, по следующему механизму: $C_6H_6 + I \rightarrow C_6H_5CHClCH_3$ (**VI**); $VI + AlCl_3 \rightarrow C_6H_5C^+HCH_3AlCl^-_4$; $C_6H_5C^+HCH_3 + III \rightarrow IV + (CH_2)_4C^+CH_3$; $C_6H_6 + (CH_2)_4C^+CH_3AlCl_4^- \rightarrow V + HCl + AlCl_3$. При замене **III** декалином (**VII**), являющимся более активным донором водорода, выход фенилдекалина (**VIII**) (в основном 2-фенилизомера) достигает 70%. 1,1-дихлорбутан (**IX**) при р-ции с C_6H_6 ведет себя аналогично **I**; присутствие циклогексана (**X**) не влияет на течение р-ции. При действии **I** и $AlCl_3$ на тетралин (**XI**) происходит «самоалкилирование» последнего с образованием этилтетралина (**XII**), 6-(1,2,3,4-тетрагидронафтил-1)-1,2,3,4 - тетрагидронафталина (**XIII**), 6-(1,2,3,4-тетрагидронафтил-2)-1,2,3,4-тетрагидронафталина (**XIV**) и *симм*-октагидроантрацена (**XV**). В р-циях C_6H_6 с 1,1-дихлор-3-метилбутаном (**XVI**) или (2,2-дибромэтил)-циклогексаном (**XVII**) даже в отсутствие УВ имеет место перенос водорода. 1,2-дихлорбутан (**XVIII**), реагируя с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$, образует 37% 1-хлор-2-фенилбутана (**XIX**) и 8% дифенилбутана (**XX**). Низкий выход **XX** объясняется малой подвижностью Cl у *перв*-С-атома. Р-ции с переносом H (в присутствии УВ) протекают для **XVIII** в значительно меньшей степени, чем для ПГ, у которых оба атома Cl находятся у одного С-атома или у *втор*-С-атомов. При р-ции C_6H_6 с 2,3-дибромбутаном (**XXI**) в присутствии $AlCl_3$ и **III** образуются $C_4H_9C_6H_5$ (**XXII**) и **V**. Вероятно, промежуточным продуктом является $CH_3CHBrCH(C_6H_5)CH_3$, который превращается в ион фенония (**XXIII**); этот ион, реагируя с C_6H_6, дает **XX**, а реагируя с **III**, образует **XXII** и **V**. Как было постулировано ранее (см. РЖХим, 1955, 42937), первичным продуктом описанных р-ций является *трет*-алкилбензол, который изомеризуется во *втор*-алкилбензол по следующей схеме: $(XXIV) + R^+ \rightarrow (XXV) \xrightarrow{-RH} (XXVI)$;

XXVI + XXIV → (XXVIa) + XXV. Р-р ПГ в 20—35%

```
           .C—C—AlCl3·Br'
  C6H5 + ⁚  ‖
           `C—C        XXIII

       C                  C                     +
       |                  |    +                |
C6H5C — C — C;     C6H5C — C — C;       C6H5C — C — C;
       |                  |                 |     |
       C  XXIV            C  XXV            C     C  XXVI

C6H5C — C — C
      |     |
      C     C  XXVIa
```

общего кол-ва C_6H_6 прибавляют за 1—2 часа к смеси C_6H_6, УВ и $AlCl_3$, перемешивают 1—3 часа, верхний слой промывают разб. щелочью и водой, сушат над K_2CO_3 и перегоняют. Перечисляются кол-ва C_6H_6, ПГ и УВ в молях, кол-во $AlCl_3$ в *г*, т-ра в °С, основные продукты р-ции, их выход в %, т. кип. в °С/*мм* и $n^{20}D$: 2,6, 0,5 **I**, —, 5, 3—4, **IV**, 2, **II**, 33; 2,6, 0,5 **I**, 2 **III**, 5, 3—4, **IV**, 42, **V**, 38, 77—79/4, 1,5190; 1, 0,5 **I**, 0,8 метилциклогексана (**XXVII**), 5, 38—51, **IV**, 42, $C_6H_4(C_2H_5)_2$, 9, метилциклогексилбензол (**XXVIII**), 31, 95—99/7, 1,5180, (метилциклогексил)-этилбензол, 9, 110—115/4, 1,5174; 2,6, 0,5 **I**, 1,1 **VII**, 5, 2—4, **IV**, 43, **VIII**, 70, 134—135/4, 1,5360, d_4^{20} 0,9729, при дегидрировании дает 2-фенилнафталин, т. пл. 100—101°, дидекалилбензол, 0,5, т. пл. 158—160°; —, 0,45 **I**, 2,5 **XI**, 5, 26—96, **XII**, 44, 76—78/4, 1,5373; **XV**, 0,5, 113—126/3, 1,5664, **XIII + XIV**, 41, т. кип. **XIII** 176/3, $n^{20}D$ 1,5898, при дегидрировании дает 1,2′-динафтил, т. пл. 73—74°, т. кип. **XIV** 180/1, $n^{20}D$ 1,5690, при дегидрировании превращается в 2,2′-динафтил, т. пл. 180—181°; 2,6, 0,5 CH_3CHBr_2, 1,5 диизопропила, 5, 2—32, **IV**, 34 C_6H_5-$CH(CH_3)C(CH_3)_3$, 21; 2,6, 0,5 CH_2Cl_2, 2 дициклогексила, 5, 25—27, толуол, 15, *м*- + *п*-дициклогексилбензол, 18, т. кип. *м*-изомера 132—135/1, $n^{20}D$ 1,5310, при дегидрировании дает *м*-терфенил, т. пл. 83—85°; т. кип. *п*-изомера 173—174/4, $n^{20}D$ 1,5350, при дегидрировании дает *п*-терфенил, т. пл. 204—205°; 1,3, 0,25 **IX**, —, 3, 2—3, **XXII**, 3, 1,1-дифенилбутан (**XXа**), 36, 132/7, 1,5570; 1,3, 0,25 **IX**, 1 **XXVII**, 3, 2—4, **XXII**, 63, **XXVIII**, 64; 1,3, 0,25 **IX**, 1 **X**, 3, 2—4, **XXII**, 3, **XXа**, 36; 0,8, 0,1 **XVI**, —, 3, 3—5, смесь (СМ) 80% *изо*-$C_5H_{11}C_6H_5$ и 20% 1,1-диметилиндана или $(CH_3)_2CHCH(C_6H_5)CH_3$ (**XXIX**), 27, 190—195/760; 0,8, 0,11 **XVI**, 0,6 **XXVII**, 3, 3, СМ, 49, **XXVIII**, 42; 1,3, 0,17 **XVII**, —, 5, 5—25, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_{11}$ (**XXX**), 37, 89—90/1, 1,5183; 1,3, 0,17 **XVII**, 1 *изо*-C_5H_{12}, 5, 0—26, **XXX**, 40, смесь 85—90% **XXIX** и 10—15% *трет*-$C_5H_{11}C_6H_5$ (**XXXI**), 12; 2,6, 0,5 **XVIII**, —, 5, 4—6, **XIX**, 37, 86—88/8, 1,5174, смесь 85% 1,2-дифенилбутана (**XXб**) и 15% 2,3-дифенилбутана (**XXв**), 8, т. кип. **XXб** 124—128/8, $n^{20}D$ 1,5565; 2,6, 0,5 **XVIII**, 2 **XXVII**, 5, 3, *втор*-$C_4H_9C_6H_5$ (**XXIIа**), 7, **XIX**, 50, **XXVIII**, 7, **XXб** (содержащего ~7% **XXв**), 7; 2,6, 0,25 **XXI**, —, 5, 28—29, **XXII**, 6, **XXв**, 50; 2,6, 0,25 **XXI**, 1,5 **III**, 5, 28—29; **XXIIа**, 68, **V**, 60; 2,6, 0,26 1,2-дихлорэтана, 1,5 **XXVII**, 5, 33—53, 1,2-дифенилэтан, 58, **XXVIII**, 60; 2,5, 0,25 CCl_4, 2 *изо*-C_5H_{12}, 5, 24—28, дифенилметан, 24, смесь 65—70% **XXIX** и 30—35% **XXXI**, 30.

П. Аронович

17849. Конденсация трихлорэтилена с бензолом. Васильева Н. В., Цукерваник И. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1767—1769

Изучена конденсация трихлорэтилена с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ при мол. соотношении реагентов 1:21:1. Установлено, что при т-рах до 30° образуется тетрафенилэтан (I) (оптимальный выход 70% получается при 30°, 4 часа). При повышении т-ры (50°, 80°), увеличении продолжительности опыта до 64 час., а также увлажнении реакционной смеси, выходы I падают, усиливается смолообразование и происходит накопление вторичных продуктов: дифенилметана (II), дибензила (III) и 1,1,2-трифенилэтана. Показано, что II и III получаются из I в бензольном р-ре под действием $AlCl_3$.

Э. Сафонова

17850. Бромирование α-метилстирола N-бромсукцинимидом. Синтез 2-фенилгексадиена-1,5. Пайнс, Алул, Колобельский (Bromination of α-methylstyrene with N-bromosuccinimide. Synthesis of 2-phenyl-1,5-hexadiene. Pines Herman, Alul Husni, Kolobielski Marjan), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1113—1114 (англ.)

При бромировании α-метилстирола (I) N-бромсукцинимидом (II) получается смесь 2-фенилаллилбромида (III) и 1-метил-1-фенилвинилбромида (IV). Образование IV, вероятно, происходит за счет присоединения радикала Br к двойной связи I с последующим отщеплением атома H. Взаимодействие III с $CH_2=CHCH_2MgBr$ (V) дает 2-фенилгексадиен-1,5 (VI). 100 *г* II, 250 *мл* I и 40 *мл* CCl_4 нагревают до кипения и тотчас охлаждают во льду, добавляют 100 *мл* C_5H_{12}, фильтруют, отгоняют I в вакууме, добавляют 100 *мл* C_5H_{12}, фильтруют и разгонкой выделяют смесь III и IV, выход 64% (считая на II), т. кип. 105—110°/15 *мм*. По данным ИК-спектра смесь содержит 73% III и 27% IV. III и IV разделяют хроматографией в пентане на SiO_2 с вымыванием абс. спиртом. III, т. кип. 104—105°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5925, d_4^{20} 1,3729. IV, т. кип. 98°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5891, d_4^{20} 1,3716. Озонолиз IV дает ацетофенон. Из 31 *г* III при действии V (15%-ный избыток) получают VI, выход 78%, т. кип. 104°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5314. Озонолиз VI дает бензоилпропионовую к-ту, т. пл. 116—117° (из воды).

В. Беликов

17851. Окисление 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола и его производных. IV. Окисление и механизм окисления 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола. Фудзисаки (2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールおよび誘導體の酸化.第4報.2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールの酸化と被酸化機構について.藤崎辰次), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 869—873 (японск.)

При пропускании воздуха (200—250 *мл/мин.*, 30°, 4 часа) через р-р 5 *г* 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола (I) в 120 *мл* C_6H_6 в присутствии 3,5 *г* $K_3Fe(CN)_6$, 12,5 *г* KOH и 125 *мл* воды образуется 2,8 *г* 3,3′, 5,5′-тетра-*трет*-бутилстирробензохинона (II). В тех же условиях, но без пропускания воздуха, из 15 *г* I получено 3,1 *г* II и 1,25 *г* 4,4′-диокси-3,3′, 5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенилэтана (III), т. пл. 169—170° (из сп.). Окисление 5 *г* I посредством гидроперекиси тетралина (IV) в C_6H_6 (80°, 50 час.) привело к 1,5 *г* III. При окислении 3 *г* I посредством перекиси бензоила в $CHCl_3$ (80°, 75 час.) получено 0,2 II. Окисление 15 *г* I в тетралине воздухом (300 *мл/мин.*, 80°, 100 час.) дало 0,2 *г* III. К р-ру I в ксилоле, содержащем немного Na, при 140° после того, как Na покроется коричневым налетом, прибавляют бром. Из продуктов р-ции выделен III. При длительном нагревании с ксилолом и Na при 140° I не изменяется. При обработке 2,6-ди-*трет*-бутил-4-бромметилфенола (IV) в эфире анилином (~20°, 6 час.) образуется 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метиленхинон (V), при пропускании HBr через эфирный р-р которого вновь регенерируется IV. При р-ции V с лед. CH_3COOH (бензольный р-р, 80°, 1 час) получены III и немного II. Окисление I в C_6H_6 в присутствии лед. CH_3COOH перекисью бензоила (80°, 12 час.) дало III. На основании полученных данных обсужден возможный радикальный механизм окисления I через промежуточное образование V. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 11241.

Л. Яновская

17852. Полимеризация бензилперхлората и некоторых его замещенных. Прейлл (Polymerisation of benzyl and some substituted benzyl perchlorates.

Praill P. F. G.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3162—3164 (англ.)

При взаимодействии $C_6H_5CH_2Br$ (I) с $AgClO_4$ в CH_3NO_2 (20°, 18—24 часа) в присутствии C_6H_6 или $C_6H_5CH_3$ образуются соответственно дифенилметан (II) или фенилтолилметан. В отсутствие углеводородов происходит полимеризация образующегося из I бензилперхлората и получается полимер (III) с мол. весом (криоскопия) 700—800, адсорбирующийся на AgBr. При нагревании разб. р-ра III (5 *г*) в C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ получается II, выход 6,2 *г*, т. пл. 23°, а также немного антрацена. 2,4,6-триметилбензилперхлорат также легко полимеризуется, что указывает на отсутствие препятствий к р-ции при наличии заместителей в орто- и пара-положениях. Установлено, что введение *n*-метоксигруппы облегчает полимеризацию, в то время как полимеризация *n*-хлорбензилперхлората происходит медленно; в последнем случае удается выделить немного *n*-хлорбензальдегида. *n*-Нитробензилперхлорат не полимеризуется в вышеуказанных условиях, а образует *n*-нитробензальдегид (IV). Наряду с IV получается немного *n*-нитробензилового спирта (V) и ди-*n*-нитробензилацеталя IV (т. пл. 206°). Образование IV объясняется окислением V $HClO_4$. При проведении р-ции в присутствии MgO (для связывания $HClO_4$) образуется исключительно V, т. пл. 92—93°. Кристаллизация V из C_2H_5OH дает ди-*n*-нитробензиловый эфир, т. пл. 97—98° (из C_6H_6). Приведены УФ-спектры синтезированных перхлоратов. В. Антонов

17853. Синтез йодалкилбензолов каталитическим алкилированием йодбензола олефинами. Мамедалиев Ю. Г., Бабаханов Р. А., Элми эсэрлэр. Азэрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 1, 19—24 (рез. азерб.)

Исследовано алкилирование йодбензола (I) пропиленом (II), бутиленом (III) и этиленом (IV) в присутствии H_2SO_4. Показано, что в первом случае образуется смесь изомерных йодизопропилбензолов (выход 44,4%) с преобладанием пара-изомеров (доказано окислением $KMnO_4$). Во втором случае р-ция идет медленнее и образуется йод-*втор*-бутилбензол, выход 17,4%, т. кип. 117—125°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5446, d_4^{20} 1,3724. При действии IV на I йодэтилбензол не образуется. Установлено, что каждой конц-ии H_2SO_4 соответствует своя оптимальная т-ра р-ции. Оптимальными условиями р-ции являются: 95%-ная H_2SO_4, 20°, соотношения реагентов 1 : 1 : 1, скорость пропускания II или III 3 *л/час*. Показано, что избыток H_2SO_4 способствует побочной р-ции сульфирования I. В. Антонов

17854. Разделение и реакции третичных спиртов; 2-фенилбутанол-2 и 2-метилгексанол-3. Дейвис, Кеньон, Саламе (The resolution and reactions of tertiary alcohols: 2-phenylbutan-2-ol and 3-methylhexan-3-ol. Davies Alwyn G., Kenyon J., Salamé L. W. F.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3148—3150 (англ.)

Воспроизведено разделение на оптич. изомеры (±) 2-фенилбутанола-2 (I) методом Цейсса (см. Zeiss, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2391). (±)-Кислый фталат I, т. пл. 111,5—113° (разл.; из эф.) получен с хорошим выходом нагреванием (8 час., 90°) смеси I, фталевого ангидрида и $N(C_2H_5)_3$, и разделен в ацетоне в виде бруциновой соли; менее растворимая (+)-соль (II), т. пл. 120—122°, $[\alpha]^{17}D$ +50°, кристаллизуется с 1 молем р-рителя; из маточных р-ров выделена (—)-соль, т. пл. 131—132° (разл.), $[\alpha]^{18}D$ —49,7°. Гидролизом II горячим спирт. р-ром C_2H_5ONa получен (—)-2-фенилбутанол-1, т. кип. 112—114°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,5180, $n^{25}D$ 1,5156, d_4^{20} 0,982, $[\alpha]_{5893}^{22}$ —18,4°, *n*-толуолсульфонат, т. пл. 80—82° (из CH_3OH). (±)-3-метилгексанол-3 не удалось разделить этим методом на (+)- и (—)-формы. Описанным выше способом получены кислые фталаты *трет*-бутилового спирта (выход 75%, т. пл. 79—80°) и 2-метил-1-фенилбутанола-2. Л. Щукина

17855. Некоторые реакции 2,6-диалкилфенолов. Коффилд, Филби, Эк, Колка (Some reactions of 2,6-dialkylphenols. Coffield T. H., Filbey A. H., Ecke G. G., Kolka A. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 5019—5023 (англ.)

При изучении различных р-ций 2,6-диизопропилфенола (I) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (II) найдено, что OH-группа у II почти полностью блокирована и не принимает участия в р-циях, характерных для I. Так, при восстановлении I образуется 2,6-диизопропилциклогексанол (III), причем как I, так и III легко дают фенилуретаны. В этих условиях II гидрируется только до 2,6-ди-*трет*-бутилциклогексанона (IV), выделенного в виде *цис*- (IVa) и *транс*- (IVб) изомеров. IVa при дальнейшем восстановлении $LiAlH_4$ дает два стереоизомера 2,6-ди-*трет*-бутилциклогексанола (V), а восстановление IVб дает третий изомер V. Ни II, ни V не дают фенилуретанов в обычных условиях. Окисление I или II $FeCl_3$ дает соответственно 3,3′,5,5′-тетраизопропил- (VI) и 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил- (VII) дифенохиноны, которые восстанавливаются в соответствующие производные 4,4′-диоксидифенила (VIII) и (IX). Р-ция Манниха с I и II [$CH_2O + (CH_3)_2NH$] проходит легко и приводит к N,N-диметил-3,5-диизопропил- (X) и N,N-диметил-3,5-ди-*трет*-бутил- (XI)-4-оксибензиламину. Конденсация II с C_6H_5CHO дает только *бис*-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-фенилметан (XII). Конденсация II с CH_2O в спирте приводит в зависимости от условий р-ции к 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензилэтиловому (XIII), соответственно — метиловому эфиру или к 4,4′-метилен-*бис*-(2,6-ди-*трет*-бутилфенолу) (XIV). I и II дают Na-соли, причем Na-соль II дает фенилуретан II. Карбоксилирование Na-солей I и II приводит к 3,5-диизопропил- (XV) и 3,5-ди-*трет*-бутил-(XVI)-4-оксибензойной к-те. Цианоэтилирование I идет по кислороду с образованием β-(2,6-диизопропилфенокси)-пропионитрила (XVII), а II цианоэтилируется в пара-положение с образованием β-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-пропионитрила (XVIII — к-та). Интересно, что 2-изопропил-6-*трет*-бутилфенол (XIX) цианоэтилируется нормально к кислороду, давая β-(2-изопропил-6-*трет*-бутилфенокси)-пропионитрил (XX). XVIII получена встречным синтезом из 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (XXI) через 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегид (XXII) и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксикоричную к-ту (XXIII). При взаимодействии Na-соли I с C_6H_5COCl получается 2,6-диизопропилфениловый эфир бензойной к-ты (XXIV), а при взаимодействии с C_6H_5COCl Na-соли II получается смесь 4-бензоил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (XXV) и енолбензоата (XXVI), причем XXVI образуется через XXV и переходит в него при действии оснований. Гидрирование XXVI дает α-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-бензилбензоат (XXVII), 4-бензил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (XXVIII) и C_6H_5COOH. 0,56 моля I гидрируют над скелетным Ni (200°, 34—102 *ат*), выделяют III, т. кип. 130,5—131,2°/30 *мм*,

$O=\langle\rangle=C(C_6H_5)OCOC_6H_5$ XXVI

$n^{20}D$ 1,4639; фенилуретан, т. пл. 98—100°. Фенилуретан I, т. пл. 148—150°. Гидрирование 0,73 моля II (195°, 34—68 *ат*) дает после фракционирования IVa, выход 80%, т. пл. 35—36°, т. кип. 135°/35 *мм*, и IVб, выход 20%, т. пл. 2—7°, т. кип. 142—146°/30 *мм*. Восстановление 0,29 моля IVa 5,18 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира дает в равных кол-вах два стереоизомера V: а) т. пл. 84—85° (из изооктана), т. кип. 147°/32 *мм*, и б) т. пл. 22—23°, т. кип. 149—152°/32 *мм*. Восстановлением 0,045 моля IVб 2 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира получают 2,7 *г* третьего

изомера V с т. кип. 147—149°/30 *мм*. Р-р 0,074 моля $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 50 *мл* воды прибавляют за 0,5 часа к кипящей эмульсии 0,056 моля I в 500 *мл* воды и кипятят еще 5 час., получают VI, выход 40%, т. пл. 196—198° (из сп.). Аналогично получают **VII**, выход 35%, т. пл. 245°. К кипящему р-ру 25 *г* **VI** в 500 *мл* CH_3COOH прибавляют Zn-пыль до обесцвечивания, получают VIII, выход 76%, т. пл. 109—109,5° (из водн. сп.). Аналогично получают IX, выход 93%, т. пл. 184—185°. К р-ру 0,5 моля I в 500 *мл* спирта медленно прибавляют 1,38 моля 25%-ного водн. $(CH_3)_2NH$, охлаждают до 0° и прибавляют 0,93 моля 37%-ного формалина за 30 мин., выдерживают 1 час при 20°, кипятят 3 часа и получают **X**, выход 114 *г*, т. пл. 87—88° (из петр. эф.). Аналогично из 0,5 моля II получают **XI**, выход 98%, т. пл. 92—93,5° (из петр. эф.). К р-ру 1 моля KOH и 1 моля II в 350 *мл* спирта в токе N_2 прибавляют 1 моль C_6H_5CHO, выпадает **XII**, выход 53%, т. пл. 161—163°. Аналогично при р-ции с 1 молем CH_2O получают **XIV**, выход 53%, т. пл. 153—155° (из сп.); из фильтрата после подкисления выделяют **XIII**, выход 24%, т. кип. 162—163°/11 *мм*, т. пл. 38—38,5° (из петр. эф.). При р-ции 1 моля **II**, 0,1 моля KOH и 0,5 моля CH_2O в 400 *мл* изопропилового спирта (40—45°, 3 часа) получают **XIV** с выходом 89%. Na-соль **II** получают при выпаривании р-ра $NaOCH_3$ и **II** в CH_3OH. К взвеси 0,25 моля Na-соли **II** в 300 *мл* толуола прибавляют 0,25 моля C_6H_5NCO при 40°, нагревают 2 часа при 50° и оставляют на 12 час. После гидролиза водой получают фенилуретан **II**, выход 32%, т. пл. 187—188° (из сп.). Из фильтрата выделены также 15,1 *г* **II** и 5,7 *г* **VII**. К суспензии 0,5 моля Na в 500 *мл* толуола прибавляют при 60—65° 0,5 моля I. Полученную смесь нагревают 15 час. при 260° под давлением CO_2 28—30 *ат*. После подкисления получают **XV**, выход 43%, т. пл. 141° (из бзл.), аллотропная кристаллич. форма, т. пл. 146°. 1,5 моля **II** и 1,5 моля $NaOCH_3$ кипятят с 2,5 *л* толуола, отгоняют CH_3OH и нагревают 13 час. при 160° под давлением CO_2 50 *ат*, получают **XVI** выход 22%, т. пл. 218—219° (из бзл.). К сухой Na-соли I (из 0,1 моля I) добавляют 0,15 моля I и 125 *мл* $CH_2:CHCN$, нагревают 2 часа при 50° и выливают в воду, получают **XVII**, выход 20%, т. пл. 94,5—96° (из изооктана, сп.). К смеси 0,1 моля Na-соли **II** и 0,9 моля **II** добавляют при 55° за 1 час 4 моля $CH_2:CHCN$, кипятят до получения гомог. р-ра еще 1 час, добавляют 4 моля $CH_2{=}CHCN$ и кипятят еще 6 час., выделяют нитрил **XVIII**, выход 13%, т. пл. 111—113° (из петр. эф.). Гидролиз нитрила водно-спирт. NaOH дает **XVIII**, выход 93%, т. пл. 172—173° (из водн. сп.). 0,4 моля Br_2 прибавляют к р-ру 0,1 моля **XXI** в 300 *мл* *трет*-бутилового спирта. Т-ра поднимается до 67°. После прекращения разогревания от прибавления Br_2 выделяют **XXII**, выход 91%, т. пл. 189°. **XXII** конденсируют с $CH_2(COOH)_2$ по методу (Robinson R., Shinoda J., J. Chem. Soc., 1925, 127, 1973). Выход **XXIII** 54%, т. пл. 218° (из бзл.-изооктана). Восстановление **XXIII** по методу (Papa D. и др., J. Organ. Chem., 1942, 7, 588) дает **XVIII** с выходом 70%, т. пл. 172—174°. К смеси 0,26 моля Na-соли **XIX** и 0,1 моля **XIX** прибавляют за 1 час при 40° 100 *мл* $CH_2{=}CHCN$ и через 5 час. выливают в воду, получают **XX**, выход 6%, т. пл. 59—60,5°, т. кип. 111—115°/0,3 *мм*, и **XIX**, выход 85%. 0,1 *г-атома* Na диспергируют при 101° в токе N_2 в 300 *мл* сухого диоксана, затем прибавляют при 60° за 30 мин. р-р 0,1 моля **I** в 30 *мл* диоксана, нагревают 20 мин. при 100° и прибавляют при 58° за 5 мин. 0,1 моля C_6H_5COCl. На следующий день выделяют **XXIV**, выход 65%, т. пл. 70—72° (из водн. сп.). К смеси 0,25 моля Na-соли **II** и 300 *мл* диоксана при 60° прибавляют р-р 0,25 моля C_6H_5COCl в 25 *мл* диоксана; т-ра смеси повышается до 80°, после охлаждения выливают в воду и выделяют **XXV**, выход 24%, т. пл. 124—126° (из лигр.). Если разогревшуюся смесь охладить до 70° и вылить в воду, то получают 20 *г* **XXVI**, т. пл. 164—166° (из изооктана). Гидрируют 0,02 моля **XXVI** в 65 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ над 0,25 *г* PtO_2, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в эфире, промывают р-ром NaOH и выделяют **XXVII**, выход 45%, т. пл. 147—150° (из петр. эф.); из маточного р-ра хроматографией на Al_2O_3 выделяют **XXVIII**, выход 30%, т. пл. 59—60,5°.

В. Беликов

17856. **Исследования в области синтеза метил-β-фенилэтилового эфира. Часть II. Каул, Лал** (Studies on the preparation of methyl beta phenyl-ethyl ether. Part II. Kaul C. L., Lal J. B.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, 29, № 1, 22—27 (англ.)

Изучена р-ция получения метил-β-фенилэтилового эфира (I) при метилировании β-фенилэтилового спирта (II) диметилсульфатом (III). В первой серии опытов определялось влияние на выход I, проведение р-ции в две стадии и удаления воды, образующейся в р-ции. К смеси 2 молей II и 3,5 моля NaOH при 94° прибавляют 1,75 моля III 1,5 часа, кипятят 2 часа, добавляют 15 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, кипятят 1 час, продукт промывают насыщ. р-ром NaCl, получают 267 *г* продукта, который аналогично обрабатывают за 1,6 часа 3,5 моля NaOH и 1,75 моля III, получают 281 *г* продукта (содержащего 18,41—19,02% II), выход I 84,18—83,55%. Установлено, что увеличение кол-ва III повышает выход I и что при использовании 3 молей III выходы I (при прибавлении 1 моля III в первую стадию и 2 молей III во вторую стадию р-ции или наоборот) выше, чем при использовании в обеих стадиях р-ции по 1,5 моля III. Во второй серии опытов исследовался эффект прибавления NaOH небольшими порциями. К смеси 2 молей II и 0,5 моля NaOH при кипячении прибавляют 0,25 моля III в течение 15 мин., перемешивают 15 мин. при кипении, охлаждают до 40—45°, прибавляют 0,5 моля NaOH, нагревают до кипения, добавляют 0,25 моля **III**, процесс повторяют до прибавления 6 молей NaOH и 3 молей **III**, прибавляют 45 *мл* 20%-ного NaOH, кипятят 1 час, получают 305 *г* продукта (содержащего 17,46—16,05% II), выход I 92,43—94,01%. При прибавлении NaOH и III большими порциями, т. е. с соответственным уменьшением кол-ва порций, выход I падает. Если р-цию проводят в две стадии с удалением воды, образующейся в первой стадии р-ции, и обрабатывают 2 молями II, 1 ммолем III и 2 молями NaOH в первой стадии, а продукт первой стадии (274 *г*) обрабатывают 2 молями III и 4 молями NaOH, то получают 307 *г* продукта (содержащего 15,42—14,65% II), выход I 95,34—96,20%. Предыдущую часть см. РЖХим, 1957, 51189.

Г. Швехгеймер

17857. **О новом синтезе α-алленовых спиртов. Бардон-Годмар** (Sur une nouvelle synthese d'alcool α-allénique. Bardone-Gaudemar Françoise), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 3, 324—326 (франц.)

При восстановлении 1-фенил-2-метилпентадиен-2,3-она-1 (I) $LiAlH_4$ (в эфире, кипячение 24 часа) получается 1-фенил-2-метилпентадиен-2,3-ол-1 (II), выход 55%, т. кип. 85—87°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,547, d^{22} 1,008; фенилуретан II, т. пл. 80°. При непродолжительном кипячении II с несколькими каплями H_3PO_3 образуется 1-фенил-2-метилпентен-1-он-3 (III). 2,4-динитрофенилгидразон III получается при кипячении II с р-ром 2,4-динитрофенилгидразина в C_2H_5OH, содержащем 5% H_2SO_4. При восстановлении I (*изо*-C_3H_7)$_3$Al образуется III. Образование III при восстановлении I (*изо*-C_3H_7)$_3$Al авторы объясняют аллильной перегруппировкой промежуточно образующегося II в присутствии к-ты.

В. Антонов

17858. **Бензиловые эфиры *о*- и *п*-фенилфенолов. Клар** (O benzylowych eterach *o*- i *p*-fenylofenoli.

Klahr L.), Przem. chem., 1957, 13, № 7, 394—395 (польск.; рез. русск., англ.)

Синтезированы *о*- и *п*-$C_6H_5C_6H_4OCH_2C_6H_5$ (I и II) (ср. Порай-Кошиц А. Е., Избр. труды, М., 1942). Смешивают р-р 0,1 моля *о*-$C_6H_5C_6H_4OH$ и 0,1 моля $[C_6H_5N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]^+Cl^-$ в 50 *мл* воды и перегоняют с паром, получая из конденсата $C_6H_5N(CH_3)_2$, выход 80%; из остатка выделяют I, выход 23,5 *г*, т. пл. 40,5—41° (из сп.). Аналогично синтезирован II, выход 95%, т. пл. 137,6° (из сп.). Т. Амбруш

17859. Получение кетонов с использованием перхлората ацетилия в качестве катализатора. Применение смеси перхлората натрия и хлористого ацетила при ацетилировании эфиров фенолов в ядро. Матхур, Шарма, Венкатараманан, Кришнамурти (Acetylium perchlorate-catalyzed preparation of ketones. The use of sodium perchlorate-acetyl chloride mixture in the ring acetylation of phenol ethers. Mathur K. B. L., Sharma J. N., Venkataramanan K., Krishnamurty H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3582—3586 (англ.)

При ацетилировании эфиров фенола (ЭФ) действием смеси $NaClO_4$, CH_3COCl, CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ образуются алкоксикетоны (АК). Оптимальное соотношение реагентов $NaClO_4 : CH_3COCl : CH_3COOH :$ ЭФ $: (CH_3CO)_2 = 1:1:8:1$ (или 2) : 3, в случае если исходный непрореагировавший ЭФ трудно выделить из реакционной смеси, и 1 : 1 : 8 : 4 : 3, если регенерацию ЭФ осуществить легко. Безводн. $NaClO_4$ растворяли при 60° в CH_3COOH и после охлаждения добавляли CH_3COCl и затем смесь ЭФ и $(CH_3CO)_2O$. Смесь выдерживали 2—60 час. при 22—70°, выливали на лед и извлекали эфиром, р-ритель отгоняли и остаток обычно фракционировали в вакууме. Перечислены исходный ЭФ, кол-во молей ЭФ, т-ра р-ции в °C, время р-ции в часах, полученный АК, выход в %, т. кип. в °C/6—8 *мм*: анизол (I), 4, 60, 4, 4-метоксиацетофенон, 50, 119—120; метиловый эфир *о*-крезола (II), 4, 60, 4, 3-метил-4-метоксиацетофенон, 45, 132—134; метиловый эфир *м*-крезола (III), 4, 45, 4, 2-метил-4-метоксиацетофенон, 55, 133—135; метиловый эфир *п*-крезола (IV), 4, 60, 4, 3-метил-6-метоксиацетофенон, 17, 120—122; фенетол (V), 4, 50, 4, 4-этоксиацетофенон, 45,8, 124—125; метиловый эфир 1-нафтола (VI), 4, 40, 2, 1-ацетил-4-метоксинафталин, 44, 192—195 (пикрат, т. пл. 129—130°); метиловый эфир 2-нафтола (VII), 4, 60, 6, 1-ацетил-2-метоксинафталин, 37, 174—178 (семикарбазон, т. пл. 234—235°; пикрат, т. пл. 134—135°); (для нижеследующих АК т-ры кипения даны в °C/8—10 *мм*) метилендиоксибензол (VIII), 4, 70, 4, 3,4-метилендиоксиацетофенон, 30, 138—140; триметиловый эфир пирогаллола (IX), 4, 40, 4, 2,4,6-триметоксиацетофенон, 16,8, 156—158; триметиловый эфир флороглюцина, 2, 22, 24, 2,4,6-триметоксиацетофенон, 34, — (кристаллизуется после отгонки р-рителя, т. пл. 99—100°); диметиловый эфир флороглюцина (X), 4, 60, 4, 2-окси-4,6-диметоксиацетофенон, —, — (выделен перегонкой с паром, т. пл. 84—85°); диметиловый эфир пирокатехина, 2, 22, 60, 3,4-диметоксиацетофенон, 50,6, 160—161; диметиловый эфир резорцина, 2, 22, 0,75, 2,4-диметоксиацетофенон, 62, 165—167; диметиловый эфир гидрохинона, 2, 60, 4, 2,5-диметоксиацетофенон, 30, 156—158. X, а также монометиловый эфир резорцина (XI), ацетилировали в обычных условиях, но затем реакционную смесь подщелачивали и кипятили 1 час для омыления О-ацильных групп. Из 12,4 *г* XI получали 5 *г* смеси 2-окси-4-метоксиацетофенона (25—30%, выделен в виде семикарбазона, т. пл. 219—221°) и исходного XI и 1 *г* 2-метокси-4-оксиацетофенона, т. пл. 137—138° (из сп.). Авторы относят III и VI к весьма реакционноспособным ЭФ, I, II и V — к умеренно- и IV, VII, VIII, IX и *о*-броманизол (XII) к слабо реакционноспособным ЭФ. XII не дает АК при ацетилировании 2 часа при 40°. Проведены опыты по ацилированию ЭФ $HClO_4$ «в момент выделения» (действием $NaClO_4$ и H_2SO_4). Показано, что этот метод не имеет преимуществ по сравнению с первым. Изменение соотношений $NaClO_4$ и CH_3COCl ведет к снижению выходов АК, что указывает на образование в реакционной смеси перхлората ацетилия $CH_3CO^+ClO_4^-$. В. Антонов

17860. Синтезы четвертичных аммониевых оснований, являющихся эфирами фенолов. Готье, Рено, Рабьян (Synthèse d'ammoniums quaternaires a fonction ther-ozyde phénolique. Gautier Jean Albert, Renault Jean, Rabiant Jean), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8—9, 1014—1019 (франц.)

Кипячением (5 час.) смесей 0,1 моля ArOH, 0,3 моля дибромэтилена и 0,12 моля C_2H_5ONa в 50 *мл* спирта синтезированы эфиры $ArOCH_2CH_2Br$ (приведены Ar, выход в %, т. кип. в °C/*мм* и (или) т. пл. в °C соответствующих эфиров): C_6H_5, 45, 130—132/22, 39; 2-ClC_6H_4, 42,5, 158—162/17; 4-ClC_6H_4, 42,5, 148/14, 41; 3,6-$CH_3C_6H_3$-*изо*-C_3H_7, 38, 157—158/16; 3,4,6-$(CH_3)(Cl)C_6H_2$-*изо*-C_3H_7, 39, 178—182/16; 2-$C_6H_5C_6H_4$, 50, 69; 4-$C_6H_5C_6H_4$, 38, 111; конденсированные нагреванием (72 часа, 85°) с небольшим избытком *н*-алкилдиметиламинов в спирте или без р-рителя в бромиды четвертичных оснований $ArOCH_2CH_2N^+(CH_3)_2R \cdot Br^-$, выделенных с 50—94%-ными выходами [приведены R и т. пл. в °C (из сп.-эф.)]: для Ar = C_6H_5; CH_3 (а), 167; C_2H_5 (б), (не кристаллизуется); C_3H_7 (в), (не кристаллизуется); C_4H_9 (г), 107; C_5H_{11} (д), 120; C_6H_{13} (е), 119; C_7H_{15} (ж), 127; C_8H_{17} (з), 128; $C_{10}H_{21}$ (и), 120; $C_{12}H_{25}$ (к), 112, $C_{14}H_{29}$ (л), 117; $C_{16}H_{33}$ (м), 115; $C_{18}H_{37}$ (н), 103, для Ar = 2-ClC_6H_4: а, 195; б, 92; в, 124; г, 137; д, 117; е, 96; ж, 124; з, 138; и, 117; к, 115; л, 100; м, 111; н, 112; для Ar = 4-ClC_6H_4; а, 173; б, 108; в, 149, г, 162; д, 144; е, 182; ж, 153; з, 186; и, 131; к, 122; л, 111; м, 112; н, 113; для Ar = 3,6-$CH_3H_6H_3$-*изо*-C_3H_7: а, 208; б, 166; в, 147; г, 60; д. 108; е, 146; ж, 178; з, 144; и, 157; к, 140; л, 112; м, 152; н, 115; для Ar = 3,4,6-$(CH_3)(Cl)$-C_6H_2-*изо*-C_3H_7: а, 224; б, 188; в, 165; г, 144; д, 134; е, 136; ж, 162; з, 170; и, 152; к, 143; л, 144; м, 145; н, 122; для Ar = 2-C_6H_5-C_6H_4: а, 156; б, 126; в, 121—122; г, 130; д, 101; е, 120; ж, 114; з, 110; и, 161; к, 96; л, 95; м, 94; н, 100; для Ar = 4-$C_6H_5C_6H_4$: а, 270; б, 203; в, 164; г, 158; д, 100; е, 135; ж, 133—134; з, 142; и, 120—121; к, 168—169; л, 176; м, 182; для Ar = 2,6-$(Cl)(C_6H_5)C_6H_3$: а, 174; б, 170; в, 177; г, 158; д, 170; е, 134; ж, 126; з, 125; и, 142; к, 118; л, 66; м, 78; н, 78. Л. Щукина

17861. Синтез и бактериостатическая активность некоторых четвертичных β-галоидфеноксиэтиламмониевых солей. Першин Г. Н., Суворов Н. Н., Овчинникова Ж. Д., Милованова С. Н., Микерина А. Л., Фармакол. и токсикология, 1957, 20, № 4, 48—54 (рез. англ.)

Изучена связь между бактерио- и фунгистатич. активностью in vitro и строением четвертичных аммониевых соединений типа $(ROCH_2CH_2A)Br$ (I), где R = фенил или его галоидозамещ. и А-амин. Активность I возрастает с накоплением атомов галоида в R; природа галоида (X), в случае R = *п*-XC_6H_4, не влияет на активность; при одинаковом R активность I возрастает в ряду пиридин (A^1) < хинолин (A^2) < диметилбензиламин (A^3). К р-ру 6,7 моля KOH в спирте прибавляют 8,5 молей соответствующего фенола, р-р приливают за 1 час к 10,7 моля кипящего CH_2BrCH_2Br, нагревают 1—3 часа и выделяют $ROCH_2CH_2Br$ (II) (перечисляются R и т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C): C_6H_5, 110/12; *п*-ClC_6H_4, 130—133/6; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 147—149/7; 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$ (R^1), 49,5—50 (из сп.); пентахлорфенил (R^2), 84—84,2 (из сп.); *п*-BrC_6H_4, 57,5—58 (из CH_3OH); 2,4,6-$Br_3C_6H_2$ (R^3), 86—86,5 (из CH_3OH);

п-JC_6H_4, 65,5—66 (из сп.). Нагревают 1 моль II с 1,5 моля A 2—4 часа при ~95°, по охлаждении растирают с абс. эфиром и кристаллизуют из абс. спирта; получают следующие I (перечисляются R, A, т. пл. в °C): C_6H_5, A^1, —; п-ClC_6H_4, A^1, 149—150; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, A^1, 138—142,5; R^1, A^1, 193,5—194; R^2, A^1, 190—190,5; R^2, A^2, 190—190,5 (разл.); R^2, A^3, 180,5—181 (разл.); п-BrC_6H_4, A^1, 142,2—143; R^3, A^1, 195—200; R^3, A^2, 185—185,5, R^3, A^3, 179—180; п-JC_6H_4, A^1, 174—175. Приведены значения активности I против ряда бактерий и грибков. П. Аронович

17862. β-Элиминирование у ацетатов *син-* и *анти-*оксимов пиперональя при действии амида калия в жидком аммиаке. Хаусер, Хоффенберг (β-Eliminations of *syn-* and *anti*-piperonaldoxime acetates with potassium amide in liquid ammonia. Hauser Charles R., Hoffenberg David S.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 11, 1535—1537 (англ.)

При действии избытка KNH_2 на ацетаты *син-* и *анти*-оксимов пиперональя (Iа и Iб, оксимы — IIа и IIб) в жидком NH_3 происходит исключительно *цис-* и соответственно *транс*-β-элиминирование, причем значительная часть образующегося 3,4-метилендиоксибензонитрила (III) превращается в амидин (IV). К 9,7 ммоля Iб в 350 *мл* безводн. эфира, охлажд. до −35°, прибавляют 28,7 ммоля KNH_2 в жидком NH_3, перемешивают 1 час, добавляют 30 ммолей NH_4Cl, упаривают и обрабатывают водой и эфиром. Из эфирного р-ра выделяют III, выход 47%, из подкисленного лед. CH_3COOH водн. р-ра осаждают IV в виде пикрата, выход 49%, т. пл. 257—258° (разл.). В тех же условиях из Iа получены III и пикрат IV с выходами 18 и 72%. При применении избытка $NaNH_2$ из Iа и Iб наряду с III (63 и 81%) образуются IIа и IIб (24 и 13%). В отсутствие K- или $NaNH_2$ Iа (Iб) подвергается аммонолизу и дает с высоким выходом IIа (IIб) и CH_3CONH_2. Г. Браз

17863. Влияние некоторых факторов на фенилирование альдегидной группы муравьиного и уксусного альдегидов при помощи фенилгидразина. Болькато, Леджьеро (Influenza di alcuni fattori sulla fenilazione del gruppo aldeidico delle aldeidi formica e acetica mediante fenilidrazina. Bolcato V., Leggiero G.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 8, 663—668 (итал.; рез. англ.)

Изучена р-ция получения C_6H_5CHO и $C_6H_5COCH_3$ из $C_6H_5NHNH_2$ и HCHO и CH_3CHO. Р-ция наилучшим образом проходит в щел. среде (0,5%-ный NaOH) в присутствии воздуха или под давлением O_2 (1,5 *ат*). Соотношение альдегида и фенилгидразина 1 : 2—1 : 3, т-ра р-ции 30°, время р-ции 4 часа. Конц-ия HCHO 3,3 ммоля в 1 *л* воды, CH_3CHO 4,5 ммоля в 1 *л*. При использовании в качестве р-рителя 50%-ного спирта конц-ия в 10 раз больше. В этих условиях выходы составляют ~30% (отгонка с паром из подкисленного р-ра). При pH 3 р-ция не проходит совершенно. В. Беликов

17864. Изучение методов получения п-оксипропиофенона. Донгорози (Studiul metodelor de preparare a para-hidroxi-propiofenonei. Dongorozi S.), Rev. chim., 1957, 8, № 5, 357—362 (рум.)

п-Оксипропиофенон (I) синтезирован перегруппировкой $CH_3CH_2COOC_6H_5$ (II) в присутствии $AlCl_3$ или BF_3 в C_6H_5Cl. II с выходом 80% получают нагреванием (150°, 1 час) смеси 480 *г* C_6H_5OH + 384 *г* C_2H_5COOH (III), к которой предварительно по каплям добавляют 640 *г* $SOCl_2$, с последующей перегонкой. К смеси 250 *г* $AlCl_3$ и 200 *мл* C_6H_5Cl добавляют (45°—50°) 200 *г* II, нагревают при 115° 30 мин., выливают на лед с конц. HCl (к-та); осадок растворяют в 12%-ном р-ре NaOH, и подкислением фильтрата 50%-ной H_2SO_4 до pH 3—3,5 осаждают I, выход 37%—46%, т. пл. 147—149° (из водн. сп.). Перегруппировку по Фрису проводили нагреванием смеси 56 *г* C_6H_5OH и 88 *г* III, к которой предварительно добавили (при 30—35°, 4 часа) 100 *г* BF_3, через 2 часа (65—70°) охлаждали до 30—40° и выливали в 50%-ный р-р CH_3COONa; выход I 67—84%, т. пл. 147—149° (из водн. сп.). Н. Марин

17865. Получение некоторых ω-оксиацетофенонов оксиацетилированием фенолов при помощи гликольнитрила. Минцер, Гергел (Preparareа unor ω-hidroxi-acetofenone printr-o reacţie de hidroxi-acetilare a fenolilor cu glicolo-nitril. Minţer I., Gherghel F.), Studii şi cercetări de chim., 1956, 4, № 1-2, 111—122 (рум.; рез. русск., франц.)

Получен ряд ω-оксиацетофенонов действием $NCCH_2OH$ (I) на многоатомные фенолы и α-нафтол (II). Установлено, что наличие OH- и CH_3O-групп в орто-положении или OH-группы в пара-положении к OH в фенольном ядре препятствует р-ции. К р-ру 195 *г* KCN в 375 *мл* воды добавляют по каплям при перемешивании и 0—5° 255 *мл* 37%-ного CH_2O, перемешивают 1 час при 5°, затем добавляют по каплям при 5° 200 *мл* конц. H_2SO_4 в 370 *мл* воды, фильтруют, фильтрат извлекают в экстраторе эфиром, получают I, выход 70—75%. К суспензии 0,26 моля безводн. $ZnCl_2$ в 80 *мл* абс. эфира постепенно добавляют при перемешивании и 10—15° 0,2 моля резорцина, затем 0,2 моля I, пропускают HCl (газ) (3 часа, 10—15°), оставляют на ~12 час., выливают на лед, отфильтровывают хлоргидрат ω,2,4-триоксиацетофенонимина (III), выход 54%, т. пл. 113°; при кипячении фильтрата или р-ра III в разб. HCl получают ω,2,4-триоксиацетофенон, выход 48%, т. пл. 190—191° (из воды). Аналогично получены: из флороглюцина — хлоргидрат ω,2,4,6-тетраоксиацетофенонимина [пропускают HCl (газ) 2 часа], выход 60%, т. пл. > 300° (разл.), и ω,2,4,6-тетраоксиацетофенон, выход 51%, т. пл. 226° (из воды); из II — хлоргидрат оксиметил-(4-оксинафтил-1)-кетонимина [пропускают HCl (газ) 2,5 часа], выход 47%, т. пл. 197—198° (из сп.-эф.), и оксиметил-(4-оксинафтил-1)-кетон, выход 40%, т. пл. 142—143° (из воды). С пирогаллолом и гидрохиноном р-ция не идет; из гваякола получено с очень малым выходом в-во с т. пл. 77—80°; из 0,2 моля β-нафтола получен продукт состава $C_{19}H_{13}O$, т. пл. 203—204° (из ацетона). И. Амбруш

17866. Синтез п-замещенных α-бром-α-формилацетофенона. Гарг, Бокадия (Synthesis of *p*-substituted α-bromo-α-formylacetophenones. Garg H. G., Bokadia M. M.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 4, 286—288 (англ.)

Описан синтез п-$RC_6H_4COCHBrCHO$ (I) (таутомерная форма ...—CBr=CHOH). I дают цветные р-ции с $FeCl_3$, образуют внутрикомплексные соединения с Cu (BC), выделяют йод из р-ра KJ. Смесь 7,8 *г* п-хлорацетофенона и 5 *мл* $HCOOC_2H_5$ постепенно добавляют при охлаждении к суспензии 1,4 *г* Na в эфире, оставляют на 2 дня при ~20°, отфильтровывают Na-соль (II), суспендируют ее в CCl_4 и прибавляют при ~0° р-р 8 *г* брома в CCl_4; выделяют I (R = Cl), выход 6,5 *г*, т. пл. 108° (из C_6H_6); BC, т. пл. 275°. В другом опыте II добавляют к р-ру $(CH_3COO)_2Cu$ и встряхивают; выход Cu-соли 5 *г*, т. пл. 224°, при обработке бромом дает 3,5 *г* I (R = Cl). Из 9,1 *г* п-бромацетофенона в тех же условиях получают 6,8 *г* I (R = Br), т. пл. 114° (из бзл.); BC, т. пл. 204°. Оксиметилен-п-метоксиацетофенон образует Cu-соль, т. пл. 199° (из хлф.), которая при бромировании превращается в I (R = OCH_3), т. пл. 109; BC, т. пл. 168° (из хлф.). Из п-метилацетофенона получают I (R = CH_3), т. пл. 106° (из бзл.). Водн. р-р 7 *г* Na-соли оксиметилен-п-аминоацетофенона обрабатывают р-ром

$(CH_3COO)_2Cu$, получают 6 *г* Cu-соли, т. пл. 255°, после бромирования которой получается смола. П. Аронович

17867. Действие фенола и фенолятов на жирноароматические α-бромкетоны. Угольникова Г. А., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 10, 106—122 (рез. англ.)

Показано, что наблюдение, сделанное ранее (РЖХим, 1955, 21154), относительно протекания р-ции C_6H_5ONa (I) с α-бромэтилфенилкетоном (II) в эфирном р-ре в сторону образования α-феноксипропиофенона, а в CH_3OH в сторону α-метокси-α-феноксибензилметилкарбинола является общим для всех α-бромкетонов жирноароматич. ряда, не имеющих заместителей в бензольном ядре. Наблюдаются два конкурирующих направления р-ции: присоединение по карбонилу с образованием кеталя и замещение брома с образованием α-феноксикетона (III). В зависимости от р-рителя преобладает то или другое направление р-ции. В настоящей работе сделана попытка обосновать механизм образования кеталя через образование промежуточной феноксиокиси (IV) с последующим ее взаимодействием с р-рителем. Показано, что при взаимодействии α-бромизопропилфенилкетона (V) с I в $(CH_3)_2CHOH$ (VI) наряду с образованием α-феноксиизобутирофенона, т. пл. 46—47°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 118—119°, образуется IV, выделить которую в чистом виде не удалось, но существование которой доказано: а) появлением в ИК-спектре продуктов р-ции максимума несопряженного карбонила (1718 $см^{-1}$), обусловленного наличием фенилового эфира метилфенилацетилкарбинола, являющегося продуктом изомеризации IV; б) выделением фенилизопропилкеталя диметилбензоилкарбинола, т. пл. 58—59°, образующегося при взаимодействии IV с VI в условиях перегонки; в) гидролизом продуктов р-ции, приводящим к диметилбензоилкарбинолу (VII), образующемуся лишь при гидролизе IV; г) на основании того факта, что при хранении продуктов р-ции всегда обнаруживают ангидродимер Мандрыка, который образуется из VII (ЖРХО, 1912, 44, 1339). Автором предложен механизм образования III через образование промежуточного соединения I с α-бромкетонами и его внутримолекулярную перегруппировку. Показано также, что *п*-$NH_2C_6H_4OH$ обнаруживает тенденцию как в ацетоне, так и в CH_3OH давать только III, что является следствием уменьшения нуклеофильности его аниона. При взаимодействии II и V с *п*-$NO_2C_6H_4ONa$ в ацетоне и CH_3OH получаются соответственно α-*п*-нитрофеноксипропиофенон, т. пл. 82—83°, и α-*п*-нитрофеноксиизобутирофенон, т. пл. 97°. Было исследовано также взаимодействие α-бром-*н*-пропилфенилкетона с *м*-$CH_3C_6H_4ONa$ и показано, что в CH_3OH с хорошим выходом образуется метил-*м*-крезилкеталь *н*-пропилбензоилкарбинола, т. пл. 106°, а в ацетоне получается α-*м*-крезоксивалерофенон, т. пл. 56°; 2,4 динитрофенилгидразон, т. пл. 127°. Приведены ИК-спектры исследованных в работе соединений.

Л. Иванова

17868. Получение и свойства парабензохинондиимина, сульфированного по одной из иминных групп и фенилированного по другой. Ланц, Гаскон, Деларю (Préparation et propriétés de la parabenzoquinone diimine sulfonée sur l'un de ses groupes imine et phénylée sur l'autre. Lantz Robert, Gascon Jean, Delarue Henri), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 26, 3159—3161 (франц.)

Для изучения р-ции образования черной печатной краски при окислении *п*-$C_6H_5NHC_6H_4NHSO_3Na$, последнюю окисляли NaClO в р-ре $NaHCO_3$ и высаливали *п*-$C_6H_5N{=}C_6H_4{=}NSO_3Na$ (I, к-та II). I переводили в Ba-соль II. I при обработке подкисленным (HCl-к-той) водн. р-ром KJ выделяет 1,97 атома йода на 0,5 моля I. При кипячении этого р-ра после его титрования $Na_2S_2O_3$ образуется *п*-аминодифениламин (III), который выделили в виде ацетильного производного III (IV), т. пл. 158° (из воды). При восстановлении Ba-соли II (0,5 моля) $NaBH_4$, кипячении полученного р-ра с к-той и ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ получается 0,957 моля IV. I не отщепляет SO_3H-группу при восстановлении Zn в нейтр., содержащем NaCl, водн. р-ре. При действии на I разб. NaOH образуются *п*-$C_6H_5N{=}C_6H_4{=}O$, т. пл. 101,5° и NH_2SO_3H. В. Антонов

17869. Получение N,N′-дизамещенных *п*-хинондиимин-N,N′-диоксидов. Педерсен (Preparation of N,N′-disubstituted *p*-quinonediimine-N,N′-dioxides. Pedersen C. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2295—2299 (англ.)

Окислением N,N-дизамещ. *п*-хинондииминов 2 молями надбензойной к-ты (I) или N,N-дизамещ. *п*-фенилендиаминов (ФД), 3 молями I синтезированы ярко-окрашенные N,N′-дизамещ. *п*-хинондиимин-N,N′-диоксиды (IIа — п); аналогично из N,N′-дифенилбензидина (III) синтезирован N,N′-дифенилдифенохинондиимин-N,N′-диоксид (IV). Р-ры IIа — п очень чувствительны к свету, многие из этих в-в являются хорошими ингибиторами свободно радикальной полимеризации и самоокисления. Строение IIа — п доказано на примере **IIа** восстановлением (в CH_3OH над Pt) в N,N′-дифенил-*п*-фенилендиамин или (нагреванием в N_2 с 2 молями N,N′-азо-*бис*-α-изобутиронитрила в C_6H_6) в N,N′-дифенил-*п*-хинондиимин (V) и сравнением ИК-спектров **IIа** и диизонитрона. В некоторых случаях при окислении ФД образуются побочные N-замещ. *п*-нитроанилины, так при получении **IIж, з, л, о** выделены также N-метил-, N-*трет*-бутил-, N-циклогексил- и N-фенил-*п*-нитроанилины. Смесь 0,05 моля **V** в 425 *мл* $CHCl_3$ с 0,11 моля I в 250 *мл* C_6H_6 или с 0,11 моля надуксусной к-ты (VI) в CH_3COOH оставляют на 30 мин. при 20°, промывают р-ром 4,8 *г* NaOH в 0,5 *л* воды, концентрируют до 350 *мл*, выливают в 0,6 *л* петр. эфира и получают IIа, выход 83%, т. пл. 205° (разл.). Аналогично в $CHCl_3$ или C_6H_6 получают [указано в-во, выход в % и т. пл. в °C (разл.)]: **IIб**, 36, 116; **IIв**, 60—80, 177; **IIг**, 62, 215; **IIд**, 60—80, 222; **IIе**, 60—80, 219. К р-ру 31,5 ммоля I в 118 *мл* C_6H_6 приливают 0,1 моля 1,1′-(*п*-фенилендиимино)-карбонитрила в 0,2 *л* ацетона и на следующий день отделяют **IIи**, выход 79°, т. пл. 196°. К 468 *мл* C_6H_6, содержащего 0,143 моля I, приливают по каплям при 5° 45 ммолей N,N′-дициклогексил-*п*-фенилендиамина в 0,1 *л* C_6H_6, размешивают 1 час, концентрируют и отделяют **IIо**, выход 77%, т. пл. 117°. Смесь 0,02 моля N-фенил-N′-2,4-динитрофенил-*п*-фенилендиамина в 0,2 *л* C_6H_6 и 34 *г* 40%-ного р-ра **VI** в CH_3COOH оставляют в темноте при ~ 20° на 12 дней и отделяют IIп, выход 59%, т. пл. 215°. К 4,9 ммоля I в 16,4 *мл* C_6H_6 приливают 0,5 *г* III в 7,5 *мл* диметилформамида (VII) и через 22 часа получают **IV**, выход 83%, т. пл. 280°. Аналогичными способами в $CHCl_3$, C_6H_6, ацетоне, VII или C_6H_6 получают (обозначения те же): **IIж**, 17, 148;

IIа R = R′ = C_6H_5; б R = R′ = *п*-$C_{12}H_{25}C_6H_4$; в R = C_6H_5, R′ = β-$C_{10}H_7$; г R = R′ = β-$C_{10}H_7$; д R = R′ = 2,3-$CH_3C_6H_3Cl$; е R = R′ = *п*-$CH_3OC_6H_4$; ж R = R′ = CH_3; з R = R′ = $(CH_3)_3C$; и R = R′ = α-цианоизопропил; к R = R′ = α-карбамоилизопропил; л R = R′ = α-карбэтоксиизопропил; м R = R′ = циклогексил; н R = R′ = 1-цианоциклогексил; о R = циклогексил, R′ = C_6H_5; п R = C_6H_5, R′ = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$

IIз, 11, 174; **IIи**, 52, 153; **IIк**, 57, 240; **IIл**, 69, 129; **IIм** 77, 213. Приведены кривые ИК-спектра **IIа** и УФ-спектров **IIа** и N,N′-диизобутил-*п*-хинондиимин-N,N′-диоксида.

Д. Витковский

17870. О действии тиолов и сульфиновых кислот на хинолацетаты. I. Котлан, Весселн (Über die Einwirkung von Thiolen und Sulfinsäuren auf Chinolacetate. I. Kotlan J., Wessely F.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 1, 118—131 (нем.)

Изучены продукты и направление р-ции *о*-хинолацетатов с тиофенолом (I) и бензолсульфиновой к-той (II). 2-метил-(III), 2-фенил-(IV), 2,4-диметил-(V) и 2,5-диметил-*о*-хинолацетат (VI) с I дают соответствующие дифенилсульфиды (VIIа—б) и сульфоны (VIIIа — б). 2,4,6-триметил-*о*-хинолацетат (IX) с I дает мезитол (X), а III—VI, IX и 2-ацетокси-4-метил-*о*-хинолацетат (XI) с II — соответствующие сульфоны (VIIIв — ж) и VIIIб. Получен ряд производных сульфидов (VIIв — д) и сульфонов (XIIа — л). Строение XIIв, д — з подтверждено встречными синтезами. К р-ру 10 *г* III в 20 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 10 капель $(C_2H_5)_3N$ и 6,6 *г* I в 20 *мл* $CHCl_3$, через 24 часа ($\sim$ 20°) отгоняют $CHCl_3$ в вакууме и разгонкой выделяют VIIа, выход 63%, т. кип. 158—162°/0,1 *мм*, т. пл. 76° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из IV и I ($\sim$48 час.) получен VIIб, выход 94%, т. кип. 205—207°/0,3 *мм*. Дают стоять 24 часа смеси 9 *г* V и 11 *г* I в 30 *мл* $CHCl_3$ с 10 каплями $(C_2H_5)_3N$, кипятят 1 час и разгонкой в вакууме выделяют 2,4-диметилфенол, выход 84%, и дифенилсульфид (XIII), выход 77%, т. пл. 57—60° (из сп.). Спирт. маточный р-р после отделения XIII упаривают в вакууме, остаток нагревают 2 часа с 5 *г* 35%-ной H_2O_2 в р-ре лед. CH_3COOH при $\sim$ 100°, добавляют воды и получают VIIIа, выход 5,8%, т. пл. 128,5—130° (из сп.). Аналогично из VI и I (2 недели) получают VIIIб, выход 50%, т. кип. 195—200°/12 *мм*, т. пл. 162—162,5° (из разб. CH_3COOH), а из 3,9 *г* IX и 2,3 *г* I (3 дня) — XIII, выход 83%, и (из фракции 80—100°/0,1 *мм*) X, выход 0,79 *г*, т. пл. 71° (из петр. эф.). К р-ру 1,66 *г* III в 10 *мл* CH_3OH и 30 *мл* воды прибавляют 1,56 *г* II в 10 *мл* воды и через 3 часа по охлаждении отделяют VIIIв, выход 80%, т. пл. 135—136° (из водн. CH_3COOH). Аналогично из IV (1 час, $\sim$ 20°) получают VIIIг, выход 81%, т. пл. 204—205° (из лед. CH_3COOH); из V (2 часа, $\sim$ 20°; 5 мин. $\sim$ 100°) — VIIIд, выход 73%, т. пл. 166—167° (из сп.); из IX (5 час. $\sim$ 20°) — VIIIе, выход 69%, т. пл. 126,5—128° (из лед. CH_3COOH); из VI (4 часа, $\sim$20°) — VIIIб, выход 57%; из XI (10 мин. $\sim$ 100°; 1 час, $\sim$ 100° с 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,5 *мл* C_5H_5N) получают VIIIж, выход 81%, т. пл. 149—150° (из сп.). Р-р 0,73 *г* VIIа в лед. CH_3COOH смешивают с 1,14 *г* 30,5%-ной H_2O_2, через 2 часа нагревают (2 часа, $\sim$100°), добавляют воды и по охлаждении получают XIIа, выход 74%, т. пл. 230° (из лед. CH_3COOH). Маточный р-р

Неуказанные R = H; VIIIа $R^1 = CH_3$, $R^3 = SC_6H_5$, б $R = C_6H_5$, $R^3 = SC_6H_5$; в $R^1 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO$; г $R = R^1 = CH_3$, $R^3 = SC_6H_5$; д $R = COCH_3$, $R^1 = C_6H_5$, $R^3 = SC_6H_5$; VIIIа $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^4 = C_6H_5SO^4$; б $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; в $R^1 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; г $R^1 = C_6H_5$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; д $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; е $R^1 = R_3 = R^1 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; ж $R = COCH_3$; $R^1 = OCOCH_3$, $R^3 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO$; XIIа $R^1 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; б $R = R^1 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; в $R = R^1 = CH_3$, $R^4 = C_6H_5SO_2$; г $R = COCH_3$, $R^1 = C_6H_5$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; д $R = CH_3$, $R^1 = C_6H_5$, $R_3 = C_6H_5SO_2$; е $R = R^1 = R^3 = CH_3$, $R^4 = C_6H_5SO_2$; ж $R = R^1 = R^3 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; з $R = R^1 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; и $R = COCH_3$, $R^1 = C_6H_5$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; к $R = CH_3$, $R^1 = C_6H_5$, $R^3 = C_6H_5SO_2$; л $R^1 = CH_3$, $R^4 = C_6H_5SO_2$

разбавляют водой, выделившийся продукт перегоняют в вакууме и получают XIIл, выход 4%, т. пл. 106—107° (из разб. CH_3COOH). Аналогично окисляют VIIг в XIIб, выход 81%, т. пл. 112—113° (из сп.), и VIIд в XIIг, выход 86%, т. пл. 103—104° (из сп.). Р-р 2,2 *г* VIIа в 10 *мл* лед. CH_3COOH смешивают с 1,1 *г* 31%-ной H_2O_2, дают стоять 3 часа при охлаждении и 20 час. при $\sim$ 20°, добавляют воды и отделяют VIIв, выход 87%, т. пл. 158—159° (из лед. CH_3COOH). Дают стоять 6 дней при $\sim$ 0° 2 *г* VII с эфирным р-ром CH_2N_2 (из 5 *г* нитрозометилмочевины), разлагают избыток CH_2N_2, встряхивают с 10%-ным NaOH и из эфирного слоя получают VIIг, выход 1,1 *г*, т. пл. 53—54°. Аналогично из VIIIг получают XIIк, т. пл. 148—149° (из сп.). Р-р 0,3 *г* XIIл в 10%-ном KOH с $(CH_3)_2SO_4$ нагревают при 80—90° и получают XIIв, выход 0,2 *г*, т. пл. 106—107° (из разб. CH_3COOH). Аналогично из 0,3 *г* VIIIа получают XIIе, выход 0,23 *г*, т. пл. 102—103° (из разб. CH_3COOH); из VIIIб образуется XIIж, выход 70%, т. пл. 131—132° (из лед. CH_3COOH); из VIIIв получают XIIз, выход 74%, т. пл. 144—145° (из сп.). Кипятят 1 час 1,3 *г* XIIг с 5 *мл* 10%-ного NaOH и 5 *мл* CH_3OH, отгоняют CH_3OH и действием $(CH_3)_2SO_4$ получают XIIд, выход 81%, т. пл. 112—114° (из сп.). 2 *г* VIIб обрабатывают 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *мл* C_5H_5N $\sim$ 16 час., $\sim$20°), выливают на лед и получают VIIд, выход 91%, т. пл. 97,5—98,5° (из сп.). Аналогично из VIIIг получают XIIи, выход 70%, т. пл. 111—113° (из сп.). Р-р 2,2 *г* 2-метокси-3-аминотолуола (XIV) в 43 *мл* 1 н. HCl диазотируют при 0° р-ром 1,3 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, добавляют CH_3COONa и при 5° р-р прибавляют по каплям к 1,9 *г* I и 2,05 *г* NaOH в 10 *мл* воды с 1,5 *г* Cu-порошка, через $\sim$ 16 час. нагревают 20 мин. при $\sim$100°, добавляют щелочи, экстрагируют эфиром, эфирный р-р упаривают, остаток растворяют в 7 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают с 5 *г* 30%-ной H_2O_2 2 часа при $\sim$100°, добавляют воды и отделяют XIIв, выход 41%. Нагревают 6 час. при 115—125° 34 *г* *о*-оксидифенила и 20 *мл* конц. H_2SO_4, выливают в 400 *мл* воды, фильтруют, фильтрат подщелачивают конц. NaOH, при 70—80° добавляют 50 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и NaOH, после конца р-ции смесь фильтруют горячей и по охлаждении отделяют Na-соль. Смешивают 30 *г* Na-соли и 100 *г* PCl_5, нагревают 1 час при 100°, по охлаждении выливают на лед, экстрагируют C_6H_6 и получают 3-фенил-4-метоксибензолсульфохлорид (XV), выход 24 *г*, т. пл. 78—79° (из эф.-петр. эф.). К р-ру 2 *г* XV в 20 *мл* C_6H_6 добавляют 2 *г* $AlCl_3$, через 3 часа при $\sim$ 20° нагревают 1 час при 55—65°, разлагают льдом и HCl, бензольный р-р упаривают, остаток растворяют в 5 *мл* спирта, нагревают 2 часа при $\sim$ 100° с 10 *мл* 10%-ного NaOH, экстрагируют C_6H_6 и получают XIIд, выход 0,93 *г*. Аналогично из 3-метокси-4-метилбензолсульфохлорида получают XIIз, выход 67%. К 13 *г* 2,4-диметил-6-нитрофенола в 45 *мл* ксилола с 17 *г* K_2CO_3 при кипении прибавляют по каплям 13 *г* $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 18 час., добавляют 50 *мл* воды и 5 *г* NaOH, перегоняют с водяным паром, дистиллят экстрагируют эфиром и получают 2,4-диметил-6-нитроанизол (XVI), выход 80%, т. кип. 140°/12 *мм*, т. пл. 24—27°. Гидрируют спирт. р-р XVI над скелетным Ni при $\sim$20° и получают 2-метокси-3,5-диметиланилин (XVII), выход 100%. Аналогично получению XIIв из XVII получают XIIе, выход 32%, а из 4-метокси-2,5-диметиланилина — XIIж, выход 20%.

Р. Журин

17871. β-Ароилпропионовые кислоты. VII. Действие реактивов Гриньяра на янтарный ангидрид, метилянтарный ангидрид и β-ароил- и β-ароил-α-метилпропионовые кислоты и их эфиры. Баддар, Эль-Ассаль, Хабаши (β-Aroylpropionic acids. Part VII. The action of Grignard reagents on succinic anhydride, methylsuccinic anhydride, and β-aroyl- and β-aroyl-α-methyl-propionic acids and their esters. Baddar F. G., El-Assal Lanson S., Habashi Adiba), J. Chem. Soc., 1957, April, 1690—1699 (англ.)

Исследованы р-ции реактивов Гриньяра с янтарным (I) и метилянтарным (II) ангидридами и некоторыми β-ароил- и β-ароил-α-метилпропионовыми к-тами. I с 2 молями RMgJ (IIIа, б, где а $R = 2,5\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$, б $R = 2\text{-}CH_3OC_{10}H_6\text{-}\alpha$) дает смеси соответствующих β-ароилпропионовых к-т, $RCOCH_2CH_2COOH$ (IVа, б) с

γ,γ-диарилбутиролактонами (**Va, б**), причем в 1-ом случае выделен также 2,2,5,5-тетра-(2,5-диметоксифенил)-тетрагидрофуран (**VI**); при р-ции **I** с 1 молем **IIIб** получается только **IVб**, выход 31%, и неролин. **II** с 2 молями фенил-(**VIIa**), *п*-толил-(**VIIб**), *п*-метоксифенил-(**VIIв**), *о*-метоксифенил-(**VIIг**) или α-нафтил-(**VIIд**)-магнийбромида или йодида или с **IIIa** дает смеси соответствующих α-метил-(**VIIIa—е**) и β-метил-(**IXa—е**)-β-ароилпропионовых к-т и α-метил-(**Xa—е**) и β-метил-(**XIa—е**) γ,γ-диарилбутиролактонов, где арил — **а** C_6H_5, **б** *п*-$CH_3C_6H_4$, **в** *п*-$CH_3OC_6H_4$, **г** *о*-$CH_3OC_6H_4$, **д** α-$C_{10}H_7$, **е** 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$; в случаях **в, е** выделены чистые **Xв, е** и **XIв, е** и, кроме того, 2,2,5,5-тетра-(*о*-метоксифенил)-(**XIIa**) и 2,2,5,5-тетра(2,5-диметоксифенил)-(**XIIб**)-тетрагидро-3-метилфураны; **XIa—в, д** получены в виде неразделимых смесей. **Va** и **VI** образуются также при р-ции **IIIa** и **IVa**; аналогично этому при взаимодействии **VIIIa, б г—е** с **VIIa, б, г—е** или **IIIa** соответственно получаются **Xa, б, г—е**, причем в случаях **VIIIa, б** выделены также дифенил и ди-*п*-толил, в случае **VIIIг** — в-во, т. пл. 200—208°, а в остальных случаях — некристаллизующиеся в-ва. При р-ции **IVб** с **VIIг** получены 4-(2-метоксинафтил-1)-1,1,4-три-*о*-метоксифенилбутадиен-1,3, т. пл. 195—196° (из CH_3COOH), и γ-окси-*о*-метокси-γ-(2-метоксинафтил-1)-фенилбутирофенон, т. пл. 161—162° (из бзл.-петр. эф.); при взаимодействии **VIIIв** с **VIIв** — некристаллизующиеся в-ва. Метиловый эфир **IVa** дает с 2 молями **IIIa** 3,3-ди-(2,5-диметоксифенил)-пропен-2-карбоновую-1 к-ту (**XIII**), т. пл. 134—136° (из петр. эф.), **IVa** и **VI**; метиловый эфир **VIIIе** с 2 молями **IIIa** — 3,3-ди-(2,5-диметоксифенил)-1-метилпропен-2-карбоновую-1 к-ту (**XIV**), т. пл. 152—153° (из бзл.-петр. эф.), и **XIIa**. Исследованы также р-ции β-(2-метокси-5-фенилбензоил)-(**XVa**), β-(2-метокси-5-*п*-метоксифенилбензоил)-(**XVб**), β-(2-метокси-5-метилбензоил)-(**XVв**), β-(5-хлор-2-метоксибензоил)-(**XVг**) и β-(2,5-диметоксибензоил)-(**XVд**)-пропионовых к-т или их метиловых эфиров (**XVIa—д**) с 2 молями **VIIг**, причем из **XVa—г** получены соответственно [указано в-во, т. пл. в °C (из сп.)]: γ-(4-метокси-3-дифенилил)-, 162—163°; γ-(4,4-диметокси-3-дифенилил-, 170—171; γ-(2-метокси-5-метилфенил)-, 149—150, и γ-(5-хлор-2-метоксифенил)-, 153—154, -γ-(*о*-метоксифенил)-бутиролактоны, при этом из **XVa** получено также в-во, т. пл. 176—178° (из CH_3COOH), а из **XVб—г** — 5-(4,4'-диметокси-3-дифенилил)-, 202—203 (из CH_3COOH); 5-(2-метокси-5-метилфенил)-(**XVII**), 233—234 (из CH_3COOH), и 5-(5-хлор-2-метоксифенил)-, 250—251 (из CH_3COOH), -тетрагидро-2,5,5-три-*о*-метоксифенилфураны. **XVд** с 2 молями **VIIг** образует следы неидентифицированного лактона и 4-(2,5-диметоксифенил)-1,1,4-три-*о*-метоксифенилбутандиол-1,4, т. пл. 219—220° (из бзл.). **XVI a, г** с 2 молями **VIIг** и **XVIв** с 1 молем **VIIг** дают соответственно 3-(4-метокси-3-дифенил)-, 140—142 (из бзл.-петр. эф.); 3-(5-хлор-2-метоксифенил)-, 142—143 (из бзл.-петр. эф.), и 3-(2-метокси-5-метилфенил)-, 114,5—115,5 (из бзл.-петр. эф.), -3-(*о*-метоксифенил)-пропен-2-карбоновые-1 к-ты, при этом из **XVIв** получено также незначительное кол-во **XVII**, а из **XVIг** — γ-(5-хлор-2-метоксифенил)-γ-окси-γ-(*о*-метоксифенил)-бутирофенон, т. пл. 125—126° (из бзл.-петр. эф.), строение которого подтверждено данными спектра. При р-ции **XVIв** с 2 молями **VIIг** образуется 4-(2-метокси-5-метилфенил) - 1,1,4 - три - (*о*-метоксифенил)-бутадиен-1,3, т. пл. 176—177° (из CH_3COOH). **Va** и **VIIIе** изомеризованы 3-часовым кипячением с конц. HCl соответственно в **XIII** и **XIV**, а **Xг** — в 3,3-ди-(*о*-метоксифенил)-1-метилпропен-2-карбоновую-1 к-ту, т. пл. 139—140° (из бзл.-петр. эф.). Строение **VIIIе** подтверждено синтезом из ω-бром-2,5-диметоксиацетофенона (**XVIII**) и малонового эфира (**XIX**) через α-(2,5-диметоксифенацил)-α-метилмалоновую к-ту (**XX**) или конденсацией **II** с *п*-$(CH_3O)_2C_6H_4$ в $C_6H_5NO_2$ в присутствии $AlCl_3$; строение **VIIIг** — аналогичным синтезом из **XIX** и ω-бром-*о*-метоксиацетофенона через диэтиловый эфир α-*о*-метоксифенацил-α-метилмалоновой к-ты, т. пл. 89—90° (из бзл.-петр. эф.), из которого после гидролиза 5%-ным спирт. р-ром KOH, декарбоксилирования нагреванием с разб. HCl, метилированием продукта $(CH_3)_2SO_4$, перегонки и гидролиза получена **VIIIг**. К кипящему р-ру 5 *г* **I** в 0,1 *л* C_6H_6 приливают по каплям эфирный р-р **IIIa** (из 26,4 *г* 2-йод-1,4-диметоксибензола в 40 *мл* эфира), смесь обрабатывают, как описано в IV части (см. РЖХим, 1955, 55050), из не растворимого в соде в-ва получают **Va**, т. пл. 139—140° (из сп.), р-р подкисляют и выделяют **IVa**, т. пл. 106—107°, а из эфирно-бензольного р-ра получают **VI**, т. пл. 202—203° (из CH_3COOH). 0,1 моля **IIIб** в 50 *мл* эфира и 50 *мл* C_6H_6 и 0,05 моля **I** в 0,1 *л* C_6H_6 кипятят 6 час. и выделяют **IVб**, выход 3,5 *г*, т. пл. 135—136° (из бзл.), и **Vб**, выход 0,2 *г*, т. пл. 236—238° (из CH_3COOH). Аналогично из **II** и **VIIa—д** или **IIIa** получают (указано в-во, т. пл. в °C): **VIIIa**, 140 (из CH_3COOH); **IXa**, 56—58 (из петр. эф.), и **Xa**, 117—118 (из CH_3OH); **VIIIб**, 169—170 (из CH_3COOH); **IXб**, 62—64 (из бзл.-петр. эф.), и **Xб**, 125—126 (из бзл.-петр. эф.); **VIIIв**, 143—144 (из CH_3COOH); **IXв**; семикарбазон, т. пл. 180°, и смесь **Xв** и **XIв**, т. кип. 250—260°/3 *мм*; **VIIIг**, 96—97 (из бзл.-петр. эф.); **XIг**, 55—57 (из петр. эф.); **Xг**, 126,5—127,5 (из сп.); **XIг**, 128—129 (из CH_3OH), и **XIIa**, 222—223 (из бзл.); **VIIIд**, 122—123 (из бзл.), некристаллизующуюся **IXд**, **Xд**, 166—167 (из CH_3OH), и нафталин; **VIIIе**, 116,5—118 (из бзл.);**IXе** (не кристаллизуется); **Xе**, 149—150 (из сп.), **XIе**, 139—140 (из CH_3OH); **XIIб**, 153,5—154,5 (из сп.), и в-ва, т. пл. 152—153,5. К 3,8 *г* **XIX** в р-ре C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na в 12,5 *мл* спирта) постепенно приливают 5,4 *г* **XVIII** в 30 *мл* C_6H_6, продукт (см. Mayer, Stamm, Ber., 1923, 56, 1424) кипятят 1,5 часа с 5%-ным спирт. р-ром KOH и получают **XX**, т. пл. 164—165° (из CH_3COOH). 1 *г* **XX** нагревают 30 мин. при 205—210° и выделяют **VIIIе**; метиловый эфир, т. пл. 70—71° (из петр. эф.). Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 3532.

Д. Витковский

17872. Получение некоторых ариламидов *о-*, *м-* **и** *п-***крезотиновых кислот. Патакут, Джадхав** (Preparation of some arylamides of *o*, *m* and *p*-cresotic acids. Patakoot V. R., Jadhav G. V.), J. Univ. Bombay, 1956, **(A—B)25**, № 3, A13—A14 (англ.)

Синтезированы ArCONHR (**I**), где Ar = 2-OH-3-CH_3-C_6H_3 (**Ia**), Ar = 2-OH-4-$CH_3C_6H_3$ (**Iб**) и Ar = 2-OH-5-$CH_3C_6H_3$ (**Iв**), нагреванием на кипящей водяной бане 4 часа соответствующего ариламина (10 *г*) и к-ты (5 *г*) в присутствии PCl_3 (5 *г*) с последующим прибавлением воды, обработкой разб. (1 : 1) HCl (для β-нафтиламида разб. CH_3COOH), промыванием р-ром $NaHCO_3$ и кристаллизацией из соответствующих р-рителей. Приведены R, выход в *г* и т. пл. в °C (р-ритель) последовательно для **Ia, Iб** и **Iв**: C_6H_5, 3, 126—127 [из разб. сп. (**II**)]; 3, 190—191; 3, 167—168 [из разб. CH_3COOH (**III**)]; *о*-$CH_3C_6H_4$, 2,5, 59—60 (из сп.); 3,5, 140—141 (из **III**); 4,5, 145—146 (из **II**); *п*-$CH_3C_6H_4$, 3, 164—165 (из петр. эф.); 3,5, 166—167 (из **II**); 3,5, 167—168 (из сп.); *м*-$CH_3C_6H_4$, 2,5, 120—121 (из **II**); 3, 175—176 [из CH_3COOH (**IV**)]; 4,5, 164—165 (из **III**); *о*-$NO_2C_6H_4$, 3, 128—129 (из сп.); 3, 174—175 (из **II**); 3,5, 138—139 (из **III**); *м*-$NO_2C_6H_4$, 3, 206—207 (из сп.); 3,5, 120—121 (из **IV**); 2,5, 120—121 (из сп.); *п*-$NO_2C_6H_4$, 2,5, 231—232 (из сп.); 3, 170—171 (из **IV**); 2,5, 236—237 (из **II**); *о*-$CH_3OC_6H_4$, 3, 108—109 (из **II**); 3,5, 114—115 (из **III**); 2,5, 148—149 (из **II**); *п*-$CH_3OC_6H_4$, 2, 141—142 (из петр. эф.); 2,5, 145—146 (из **III**); 4,5, 183—184 (из **II**); *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 2,5, 178—179 (из **II**); 3, 160—161 (из **III**); 1,5, 183—184 (из **II**); β-$C_{10}H_7$, 2, 168—169; 3, 200—201; 4, 166—167 (из **II**).

М. Бобровская

17873. Новые α,β-диарилакрилонитрилы. Бу у Хой, Сыёнг (α,β-Diarylacrylonitriles nouveaux. Buu-Hoi N. P., Xuong N. D.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 650—655 (франц.)

Конденсацией ароматич. альдегидов с арилацетонитрилами синтезированы с 50—98%-ными выходами, предназначенные для биологич. исследований, α,β-диарилакрилонитрилы (Iа—д), (IIа—е), (IIIа—в), (IVа—г), (Vа—д), (VIа—ж), (VIIа, б), (VIIIа—в), (IXа—ж), (Xа—з), (XIа, б), (XIIа—г), (XIIIа—д), (XIVа—п) и (XVа, б); выход продуктов конденсации понижается при наличии в исходных в-вах 2 заместителей в положениях 2,6. Iд деметилирован нагреванием с избытком хлоргидрата пиридина в (Iе), т. пл. 208°; XIIIд и XIVн, о при деметилировании циклизуются соответственно в 3-(2,4-дихлорфенил)- (т. пл. 215°), 3-(3,4-дихлорфенил)-(т. пл. 287) и 3-(3,4-дихлорфенил)-2-окси-(т. пл. 313°)-5,6-бензокумарины. Цианированием *м*-$ClC_6H_4CH_2Cl$ получен *м*-хлорфенилацетонитрил, т. кип. 264—265°, $n^{26}D$ 1,5458. Описанная ранее (см. Buu-Hoi, Hoan, Jacquignon, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1949, 68, 785) *п*-фторфенилуксусная к-та имеет т. пл. 86°, а не 120°. Р-р равномолекулярных кол-в $ArCH_2CN$ и Ar'CHO в спирте размешивают при 60—65° с 20%-ным р-ром соды и отделяют продукт, или р-р разбавляют водой, продукт извлекают C_6H_6, перегоняют и получают [указаны т. пл. в °C (из сп., бзл. или сп.-бзл.)]: Iа, 63; Iб, 107; Iв, 105; Iг, 126; Iд, 129; IIа, 104; IIб, 119; IIв, 96; IIг, 128; IIд, 135; IIе, 128; IIIа, 69; IIIб, 99; IIIв, 96; IVа, т. кип. 220°/13 *мм*; IVб, 108; IVв, 86; IVг, 122; Vа, 91; Vб, 123; Vв, 93; Vг, 115; Vд, 129; VIа, 114;

R', R'', R''', R — C(CN)=CHAr

I R = R' = R'' = R''' = H; а Ar = *м*-ClC_6H_4; б *о*-BrC_6H_4; в *м*-BrC_6H_4; г 3,4-$Cl_2C_6H_3$; д 4-CH_3O-$C_{10}H_6$-α, е 4-HO-$C_{10}H_6$-α; II R = R'' = R''' = H; R' = CH_3; а Ar = *о*-ClC_6H_4; б *п*-ClC_6H_4; в *п*-$CH_3OC_6H_4$; г α-$C_{10}H_7$; д 2,4-$Cl_2C_6H_3$; е 3,4-метилендиоксифенил (МДФ); III R = R' = R'' = H, R''' = CH_3; а Ar = *о*-ClC_6H_4; б *п*-ClC_6H_4; в 3,4-$Cl_2C_6H_3$; IV R = R'' = R''' = H, R' = C_2H_5; а Ar = фурил-2; б α-$C_{10}H_7$; в *п*-$CH_3OC_6H_4$; г *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$; V R = R'' = R''' = H; R' = $CH(CH_3)_2$; а Ar = *м*-ClC_6H_4; б *п*-ClC_6H_4; в *м*-BrC_6H_4; г 3,4-$Cl_2C_6H_3$; д α-$C_{10}H_7$; VI R = R''' = H; R' = R'' = CH_3; а Ar = *п*-FC_6H_4; б *о*-ClC_6H_4; в *м*-ClC_6H_4; г *п*-ClC_6H_4; д *о*-BrC_6H_4; е 2,4-$Cl_2C_6H_3$; ж C_6H_5; VII R' = R''' = H; R = R'' = CH_3; а Ar = *п*-FC_6H_4; б *п*-ClC_6H_4; VIII R = R' = R'' = H; R''' = Cl; а Ar = *п*-FC_6H_4; б α-$C_{10}H_7$; в 3,4-$Cl_2C_6H_3$; IX R = R' = R''' = H; R'' = Cl, а Ar = *м*-ClC_6H_4; б *п*-ClC_6H_4; в *о*-BrC_6H_4; г *м*-BrC_6H_4; д 3,4-$Cl_2C_6H_3$; е α-$C_{10}H_7$; ж МДФ; X R = R'' = R''' = H; R' = Cl; а Ar = *м*-ClC_6H_4; б *м*-BrC_6H_4; в 3,4-$Cl_2C_6H_3$; г α-$C_{10}H_7$; д МДФ; е *м*-$CH_3OC_6H_4$; ж *п*-$(C_2H_5)NC_6H_4$; з 4-CH_3O·$C_{10}H_6$-α; XI R = R'' = R''' = H; R' = Br, а Ar = *п*-$CH_3OC_6H_4$; б α-$C_{10}H_7$; XII R = R'' = R''' = H; R' = CH_3O; а Ar = МДФ; б 3,4-$Cl_2C_6H_3$; в *п*-ClC_6H_4; г 4-$CH_3OC_{10}H_6$-α; XIII R = R'' = H; R' = R''' = Cl; а Ar = *м*-BrC_6H_4; б МДФ; в $(CH_3)_2NC_6H_5$; г α-$C_{10}H_7$; д 2-CH_3O·$C_{10}H_6$-α; XIV R = R''' = H; R' = R'' = Cl; а Ar = фурил-2; б тиенил-2; в *м*-$CH_3OC_6H_4$; г *п*-$CH_3OC_6H_4$; д *м*-ClC_6H_4; е *п*-FC_6H_4; ж *о*-BrC_6H_4; з *м*-BrC_6H_4; и $(C_2H_5)_2NC_6H_4$; к 2,4-$Cl_2C_6H_3$; л 3,4-$CH_3OC_6H_3$; м МДФ; н 2-CH_3O·$C_{10}H_6$-α; о 2,7-CH_3O·$C_{10}H_5$-α; п C_6N_5; XV R = R'' = R''' = H; R' = F; а Ar = МДФ; б 4-CH_3O·$C_{10}H_6$-α.

VIб, 103; VIв, 109; VIг, 115; VIд, 102; VIе, 134; VIж, 88; VIIа, 97; VIIб, 106; VIIIа, 128; VIIIб, 155; VIIIв, 136; IXа, 130; IXб, 110; IXв, 119; IXг, 124; IXд, 130; IXе, 149; IXж, 167; Xа, 119; Xб, 135; Xв, 148; Xг, 181; Xд, 170; Xе, 110; Xж, 104; Xз, 235; XIа, 125, XIб, 183; XIIа, 193; XIIб, 130; XIIв, 111; XIIг, 165; XIIIа, 158; XIIIб, 163; XIIIв, 145; XIIIг, 143; XIIIд, 145; XIVа, 138; XIVб, 162; XIVв, 139; XIVг, 168; XIVд, 142; XIVе, 155; XIVж, 130; XIVз, 138; XIVи, 137; XIVк, 165; XIVл, 160; XIVм, 218; XIVн, 153; XIVо, 155; XIVп, 144; XVа, 143; XVб, 205.

Д. Витковский

17874. О реакциях α-кетонитрилов. IV. Еще о реакциях α-кетонитрилов с соединениями, содержащими двойную связь C=N. Дорнов, Люпферт (Über Umsetzungen von α-Ketonitrilen. IV. Über weitere Umsetzungen von α-Ketonitrilen mit Verbindungen, die eine C=N-Doppelbindung enthalten. Dornow Alfred, Lüpfert Siegfried), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1780—1786 (нем.)

Избыток 10%-ного эфирного р-ра HCN при р-ции (14—16 час., 20°) с бензилиден-*н*-бутиламином (I) дает α-(*н*-бутиламино)-фенилацетонитрил (хлоргидрат, т. пл. 138° (из CH_3OH)), образующий при кратковременном нагревании в эфире с бензоилцианидом (II) α-(N-*н*-бутил-N-бензоиламино)-фенилацетонитрил, т. пл. 99° (из CH_3OH), получающийся также при непосредственном присоединении II к I в эфире, и гидролизующийся холодной конц. H_2SO_4 в α-(*н*-бутиламино)-фенилуксусную к-ту, выход 39%, т. пл. 253°. Из соответствующих шиффовых оснований и II или CH_3COCN в эфирном р-ре получаются аналогичные аддукты *п*-$RC_6H_4CH(CN)N(COR'')C_6H_4R'$-*п* (III, где а R = Cl, R' = H, R'' = C_6H_5; б R = H, R' = Cl, R'' = C_6H_5; в R = CH_3O, R' = H, R'' = C_6H_5; г R = H, R' = CH_3O, R'' = C_6H_5; д R = H, R' = NO_2, R'' = C_6H_5; е R = R' = H, R'' = CH_3; ж R = H, R' = Cl, R'' = CH_3 [указаны их выход в % и т. пл. в °C (из CH_3OH)]: IIIа, 29, 170; IIIб, 35, 195; IIIв, 32, 162; IIIг, 26, 154; IIIд, 42, 200; IIIе, 18, 114; IIIж, 30, 173. При р-ции *п*-$NO_2C_6H_5CHO$ с *н*-$C_4H_9NH_2$ в избытке последнего в присутствии K_2CO_3 образуется *п*-нитробензилиден-*н*-бутиламин, т. кип. 135—140°/15 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 87°, превращающийся с I в α-(N-бутил-N-бензоиламино)-*п*-нитрофенилацетонитрил, выход 19%, т. пл. 103° (из CH_3OH). Присоединяясь к фурфурилиденамину, II дает α-(N-бензоиланилино)-фурилацетонитрил, выход 63%, т. пл. 162° (из CH_3OH). С фенилгидразонами (ФГ) алифатич. карбонильных соединений в эфирном р-ре II также образует аддукты общей ф-лы $C_6H_5NHN(COC_6H_5)C(R)(R')CN$ (приводятся R, R', выход в % и т. пл. в °C (из CH_3OH) соответствующих в-в): C_2H_5, CH_3, 21, 172; H, C_2H_5, 30, 168; H, C_3H_7, 25, 172; H, CH_3, 8, 170; ФГ ароматич. в-в не реагирует с II даже при нагревании. Обсужден ионный механизм описанных р-ций, распространенный также на р-ции бензофенонимина или аурамина — основания с CH_3NO_2 (3 часа, 100°), приводящие к 1-нитро-2,2-дифенилэтилену, выход 68%, т. пл. 87° (из CH_3OH), и 1-нитро-2,2-*бис*-(*п*-диметиламинофенил)-этилену, выход 68%, т. пл. 173° (из CH_3OH). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 51204.

Д. Витковский

17875. Синтез 4-фенилбутин-3-карбоновой-1 кислоты. Гольс, Гиг (Synthèse du pnényl-5 pentyne-4 oique-1. Golse R., Guigue P., m-lle), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1957, 96, № 2, 49—52 (франц.)

$C_6H_5C{\equiv}CCH_2CH_2COOH$ (I) синтезирована по схеме: $C_6H_5C{\equiv}CCH_2Br$ (II) + $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (III) → $C_6H_5C{\equiv}CCH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (IV) → $[C_6H_5C{\equiv}CCH_2CH(COOH)_2]$ → I. При р-ции II с III в качестве побочного продукта образуется небольшое кол-во $(C_6H_5C{\equiv}CCH_2)_2C(COOC_2H_5)_2$ (V), из которого после омыления и декарбоксилирования получена $(C_6H_5C{\equiv}CCH_2)_2CHCOOH$ (VI). В смеси 16 *г* III, 10 *мл* абс. спирта и 80 *мл* толуола растворяют 2,3 *г* Na, прибавляют при умеренном кипении р-ра 20 *г* II, кипятят 30 мин. и фильтрат после промывания и высушивания упаривают в вакууме; получают неочищ. IV, из которого при охлаждении выделяют 3,5 *г* V, т. пл. 82° (из сп.). Смесь 3 *г* V и 60 *мл* ~0,5 н. спирт. р-ра KOH кипятят 1 час, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, промывают эфиром, подкисляют разб. HCl, извлекают эфиром, вытяжку упаривают и остаток нагревают при 180°, получают VI, т. пл. 111° (из эф.-петр. эф.). Аналогично при омылении 7 *г* IV 150 *мл* 0,5 н. р-ра KOH и декарбоксилировании образующейся при этом дикарбоновой к-ты получают I, т. пл. 101° (из эф.-петр. эф.).

А. Травин

17876. О связи между химическим строением и сладким вкусом. Производные -метоксибензоилбензойной кислоты. Рунти, Галимберти (Rapporti fra costituzione chimica e sapore dolce.-Derivati dell'

acido p-metossi-benzoilbenzoico. Runti Carlo, Galimberti Sergio), Ann. chimica, 1957, **47**, № 3, 250—259 (итал.)

Для выяснения зависимости между строением и сладким вкусом синтезирован 2-(4'-$CH_3OC_6H_4CO$)-C_6H_4-$COOCH_3$ (**I**), имеющий изомерное строение кетона **I** (т. пл. 63°) и лактона 1,2-C(O)$C_6H_4C(OCH_3)$(R)O (**Ia**), где всюду R = *n*-$CH_3OC_6H_4$ (т. пл. 84°), а также ряд фталазонов 1,2-C(O)C_6H_4C(R) = NNR' (**II**), полученных конденсацией 2-(4'-$CH_3OC_6H_4CO$)C_6H_4COOH (**III**) с NH_2-NHR'. При реакции эквимолекулярных кол-в **III** с $(CH_2CONHNH_2)_2$, $OC(NHNH_2)_2$, $C_6H_5NHCONHNH_2$, C_6H_5-$NHCSNHNH_2$ или 4-$C_2H_5OC_6H_4NHCONHNH_2$ получается только **II**, R' = H (**IIa**). При попытках получения оксима (ОК) **III** получают в-во, которому приписывают строение 1,2-C(O)C_6H_4C(R)=NO (**IV**). **III** получают по несколько измененному методу (Nourisson C., Ber., 1903, **19**, 2103). **Ia**, т. пл. 83—84° (из CH_3OH). К 2 *г* **III** в миним. кол-ве спирта прибавляют 20 *мл* водн. р-ра 1,9 *г* 4-$BrC_6H_4NHNH_2$ и некоторое кол-во CH_3COONa, кипятят несколько минут, по охлаждении получают **II**, R' = 4-BrC_6H_4, выход 2,6 *г*, т. пл. 179—180° (из сп.). К 2 *г* **III** в 10 *мл* 50%-ной CH_3COOH прибавляют 1,6 *г* 4-$NO_2C_6H_4NHNH_2$ в 40 *мл* воды, нагревают при ~100° 5 час., выливают в воду, получают **II**, R' = 4-$NO_2C_6H_4$, выход 2,7 *г*, т. пл. 220° (из сп.). К 2 *г* **III** в миним. объеме спирта прибавляют 5 *мл* $C_6H_5NHNH_2$ и 5 *мл* 50%-ной CH_3COOH, нагревают при ~100° 1 час, выливают в воду, получают **II**, R' = C_6H_5, выход 2,1 *г*, т. пл. 127—128° (из абс. сп.). 1 *г* **III** и 0,7 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NH$-NH_2 сплавляют при 150—160°, растворяют в спирте, разбавляют водой, получают **II**, R' = $(NO_2)_2C_6H_3$, т. пл. 95—105° (из водн. сп.). 2,56 *г* **III** и 1,5 *г* 4-NC_5H_4CONH-NH_2 нагревают ~10 мин. при 150—170°, растворяют при кипячении в спирте, к фильтрату прибавляют несколько *мл* воды, получают **II**, R' = 4-NC_5H_4CO (**IIб**), т. пл. 238° (из сп.). Гидролизом **IIб** NaOH при кипячении ~15 мин. получают **IIa**, т. пл. 241°. 1 *г* **III**, 0,4 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,3 *г* Na_2CO_3 кипятят в спирте 90 мин., выливают в воду, через несколько часов (охлаждение) получают **IV**, выход 1,04 *г*, т. пл. 145° (из сп.). **II** и **IV** в отличие от **I** лишены сладкого вкуса. В. Скородумов

17877. Двучетвертичные аммониевые соли. Часть III. 4-алкилбензол-1,ω-бистриалкиламмониевые соли. Ашли, Лидс (Bisquaternary ammonium salts. Part III. 4-alkyl-benzene-1 : ω-bistrialkylammonium salts. Ashley J. N., Leeds W. G.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2706—2713 (англ.)

Синтезированы двучетвертичные соли, являющиеся блокирующими агентами для ганглий и мышечных нервов: *n*-$(CH_3)_3N^+C_6H_4(CH_2)_nN^+(CH_3)_3 2J^-$ (**Ia—ж**, где **а** *n* = 0, **б** *n* = 1, **в** *n* = 2, **г** *n* = 3, **д** *n* = 4, **е** *n* = 5, **ж** *n* = 6), *n*-$(C_2H_5)_3N^+C_6H_4(CH_2)_nN^+(C_2H_5)_3 2J^-$ (**IIa—д**; **а** *n* = 2, **б** *n* = 3, **в** *n* = 4, **г** *n* = 5, **д** *n* = 6), *n*-(C_2H_5)-$(CH_3)_2N^+C_6H_4(CH_2)_nN^+(CH_3)_2(C_2H_5)2J^-$ (**IIIa—г**; **а** *n* = 2, **б** *n* = 3, **в** *n* = 4, **г** *n* = 5) и *n*-$(CH_3)(C_2H_5)_2N^+C_6H_4$-$(CH_2)_nN^+(C_2H_5)_2(CH_3)2J^-$ (**IVa—г**, где **а** *n* = 2, **б** *n* = 3, **в** *n* = 4, **г** *n* = 5). **Ia** получен длительным нагреванием в этиленгликоле (**V**) CH_3J и монойодметилата (**VI**) N,N'-тетраметил-*n*-фенилендиамина (**VII**); **Iб**, в — кипячением *n*-диметиламинобензил-(**VIIIa**) или *n*-диметиламинофенетил-(**VIIIб**)-аминов с CH_3J и содой в CH_3OH; **Iг—е** синтезированы аналогично из тетраметиламинов *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4(CH_2)N(CH_3)_2$ (**IXa—в**, где **а** *n* = 3, **б** *n* = 4, **в** *n* = 5); **Iж** — из 6-(*n*-аминофенил)-гексиламина; **IIa—д** — из диаминов *n*-NH_2-$C_6H_4(CH_2)nNH_2$; (**Xa—д**, где **а** *n* = 2, **б** *n* = 3, **в** *n* = 4, **г** *n* = 5, **д** *n* = 6) и C_2H_5J; **IIIa—г** — из соответствующих тетраметиламинов и C_2H_5J; **IVa—г** — превращением **IIa—г** в хлориды, перегонкой которых в вакууме получены 1-диэтиламино-ω-(*n*-диэтиламинофенил)-алканы $(C_2H_5)_2NC_6H_4(CH_2)_nN(C_2H_5)_2$ (**XIa—г**), превращенные действием CH_3J в **IVa—г.** Нагреванием N,N'-диэтил-4-диэтиламинобензиламина (**XII**) с C_2H_5J синтезирован его дииодметилат, т. пл. > 260°; пикрат, т. пл. 248—249° (из сп.). Для получения исходных **IXa—в** кетоны *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CO(CH_2)_{n-1}H$ (**XIIIa—в**, где **а** *n* = 3, **б** *n* = 4, **в** *n* = 5) нагреванием с S и $NH(CH_3)_2$ превращены в соответствующие тиоамиды *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4(CH_2)_{n-1}CSN(CH_3)_2$ (**XIVa—в**), восстановленные $LiAlH_4$ в **IXa—в. Xв—д** получены каталитич. восстановлением нитроцианидов *n*-$NO_2C_6H_4(CH_2)_{n-1}CN$ (**XVa—в**, где **а** *n* = 4, **б** *n* = 5, **в** *n* = 6), синтезированных кипячением амидов γ-(*n*-нитрофенил)-масляной (**XVIa**) [т. пл. 135—137° (из воды)], δ-(*n*-нитрофенил)-валериановой (**XVIб**) [т. пл. 127—128° (из бзл.)] или 6-(*n*-нитрофенил)-капроновой (**XVIв**) [т. пл. 120—122° (из бзл.)] к-т с $SOCl_2$. **XVб** восстановлен в 4-(*n*-аминофенил)-бутилцианид (**XVII**), метилированный в 4-(*n*-диметиламинофенил)-бутилцианид (**XVIII**), гидролизованный в δ-(*n*-диметиламинофенил)-валериановую к-ту (**XIX**). К 0,2 *л* 90%-ной HCOOH постепенно добавляют при 10—20° 67 *г* *n*-фенилендиамина, затем при 65—70° приливают 30 мин. 280 *мл* 40%-ного р-ра CH_2O, нагревают 2 часа при 88°, подщелачивают р-ром NaOH и извлекают эфиром, **VII**, выход 5,5%, т. пл. 50—51°. 50 *г* CH_3J и 9,5 *г* **VII** растворяют в 125 *мл* спирта и отделяют **VI**, выход 90%, т. пл. ~ 265° (разл.; из сп.). 7,5 *г* β-(*n*-диметиламинофенил)-пропионовой к-ты в 80 *мл* C_6H_6 и 15 *мл* $SOCl_2$ оставляют на 65 час., отгоняют C_6H_6 и $SOCl_2$ при 15 *мм*, остаток растворяют в 20 *мл* ацетона, приливают (5—10°, 10 мин.) к р-ру 5,2 *г* N_3Na в 40 *мл* воды и 15 *мл* ацетона, размешивают 15 мин. при ~20°, продукт извлекают C_6H_6, р-р кипятят 30 мин., добавляют 15 *мл* конц. HCl и 15 *мл* воды, кипятят 1,5 часа и упаривают досуха; в-во, полученное от 6 опытов, объединяют, растворяют в воде, подщелачивают р-ром NaOH, перегоняют с паром, отгон подкисляют HCl, концентрируют при 15 *мм*, подщелачивают NaOH и извлекают эфиром **VIIIб**, выход 47%, т. кип. 152°/13 *мм*; бензоат, т. пл. 133° (из бзл.-петр. эф.); фенилуреид, т. пл. 158—159° (из сп.). Смесь 0,2 моля **XIIIa, б** или **в**, 6,4 *г* S и 12 *мл* $NH(CH_3)_2$ нагревают 3—4 часа при 170—180° и отделяют продукт или растворяют его в эфире, извлекают 2 н. HCl, нейтрализуют разб. р-ром NaOH, фильтруют, подщелачивают и извлекают эфиром [указано в-во, выход в % и т. пл. в °С (из сп.)]: **XIVa**, 14, 102—103; **XIVб**, 5—7, 83—84, или **XIVв**, 3—5, 79; аналогично получают *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CSN(CH_3)_2$ (**XX**), 55, 105—106 (из бзл.-петр. эф.), и *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2CSN(CH_3)_2$ (**XXI**), 20, 102—103 (из сп.). К взвеси 0,05—0,07 моля $LiAlH_4$ в 100—150 *мл* эфира приливают 30—60 мин. 0,04—0,06 моля **XX, XXI** или **XIVa—в** в 0,5—1,0 *л* эфира, размешивают 1 час, приливают воду и 2 н. HCl, водн. слой подщелачивают р-ром NaOH, перегоняют с паром и получают (см. **VIIIб**) (указано в-во, выход в % и т. кип. в °С/*мм*) *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2N(CH_3)_2$, 68, 135/15; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (**XXII**), 86, 146/7; **IXa**, 84, 164/15; **IXб**, 74, 182/20, или **IXв**, 85, 219/33. 0,1—0,4 моля **VIa—в** и 50—200 *мл* $SOCl_2$ кипятят 2 часа, перегоняют и получают **XVa**, выход 89%, т. кип. 162—164°/0,5 *мм*; **XVб**, выход 80%, т. пл. 43—44° (из сп.), или **XVв**, выход 86%, т. кип. 194°/0,5 *мм*. 0,15—0,4 моля **XVa—в** в 0,15—0,4 *л* CH_3OH восстанавливают в присутствии 2,5% Pt (из PtO_2) при 35° и 5—5,6 *ат*, фильтруют, в р-р пропускают NH_3, продолжают восстановление в присутствии 10% скелетного Ni при 55—70° и 35—63 *ат* и выделяют (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С N,N'-диацетатов (ДА) или N,N'-ди-

бензоатов (ДБ)): **Хв**, 63, 176—178/13; ДА, 154—155 (из воды); ДБ, 224—225 (из сп.); **Хг**, 86, 140—142/0,5; ДБ, 148—149 (из воды); **Хд**, 73, 197—200/15; ДА, 142 (из разб. сп.); ДБ, 179—181 (из сп.); аналогично получают **Хб**, 80, 179—182/17; ДА, 141—142 (из воды); ДБ, 171—173 (из сп.). 0,2 моля *п*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4CHO$, 6,4 *г* S и 14 *мл* $NH(C_2H_5)_2$ нагревают 3 часа при 170—180°, продукт (выход 11%, т. пл. 86—88° (из петр. эф.)) восстанавливают $LiAlH_4$ (см. выше) и получают **XII**, выход 84%, т. кип. 169°/7 *мм*. Смесь 12 *г* **VI**, 90 *мл* **V** и 30 *мл* CH_3J нагревают 72 часа при 100°, смешивают с водой, отгоняют с паром J_2, остаток упаривают досуха и получают **Ia**, т. пл. > 250° (из разб. сп.). К 0,1 моля **VIIIa** или **б** в 50 *мл* CH_3OH добавляют 10 *мл* CH_3J, затем кипятят с 0,1 моля соды, 10 *мл* CH_3J и 25 *мл* CH_3OH и получают **Iб**, т. пл. > 250° (из разб. сп.), или **Iв**, т. пл. 255° (из воды). К 3—5 *г* **IXa—в** в 20—100 *мл* CH_3OH приливают 10 *мл* CH_3J и отделяют (здесь и далее указано в-во, т. пл. в °C): **Iг**, 175—180 (разл.; из CH_3OH); **Iд**, 190—195° (из CH_3OH), или **Iе**, ~ 150 (разл.; из сп.); аналогично получают **Iж**, ~ 125 (разл.; из CH_3OH-сп.). 0,025 моля **Ха—д**, 25—73 *мл* CH_3J, 75 *мл* спирта и 0,075—0,3 моля соды кипятят 20—100 час.; р-р концентрируют и отделяют **IIa**, 187 (разл.; из сп.); **IIб**, 193 (разл.; из сп.-этилацетата); **IIв**, 183 (разл.; из сп.-ацетона); **IIг** или **IIд**. 2,5—5 *г* **XXII** или **IXa—в**, 10 *мл* спирта и 10 *мл* C_2H_5J кипятят 2 часа, отгоняют спирт и C_2H_5J, остаток растирают с ацетоном и получают **IIIa**, 200 (разл.; из сп.); **IIIб**, 185 (разл.; из сп.); **IIIв**, 155—158 (разл.; из сп.), или **IIIг** (не кристаллизуется). К взвеси 0,2 моля AgCl в 0,5 *л* горячей воды приливают 0,01—0,07 моля **IIa—г** в 250—1000 *мл* воды, нагревают 2 часа при 100°, фильтруют, р-р упаривают досуха при 15 *мм*, остаток перегоняют в вакууме и получают (указано в-во, выход в % и т. кип. в °C/*мм*): **XIa**, 16, 170—180/17; **XIб**, 29, 194—196/16; **XIв**, 26, 210—213/10, или **XIг**, 35, 235—240/18. Р-р 2,5—4,5 *г* **XIa—г** в 10—20 *мл* CH_3OH и 10—15 *мл* CH_3J кипятят 24 часа и выделяют (см. **IIIa**) **IVa**, 190 (разл.; из сп.); **IVб**, 185 (разл.; из сп.); **IVв**, 176 (разл.; из сп.-ацетон-этилацетата), или **IVг** (не кристаллизуется). 30 *г* **XVб** в 0,3 *л* CH_3OH восстанавливают над Pt (из PtO_2) при 30° и 4,2 *ат* в **XVII**, выход 74%, т. кип. 162—164°/0,5 *мм*; бензоат, т. пл. 145—146° (из сп.). 0,05 моля **XVII**, 0,055 моля соды, 20 *мл* CH_3J и 50 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа и получают **XVIII**, выход 68%, т. кип. 214—216°/20 *мм*; пикрат, т. пл. 96—98° (из сп.). 6 *г* **XVIII**, 6 *г* KOH, 12 *мл* спирта и 18 *мл* воды кипятят 6 час. и выделяют **XIX**, выход 70%, т. пл. 99—100° (из сп.). Часть II см. РЖХим, 1957, 41092. Д. Витковский

17878. Окисление аминов. Часть I. Окисление боковой цепи N-алкил- и N,N-диалкиланилинов двуокисью марганца. Хенбест, Томас (Amine oxidation. Part I. The side-chain oxidation of N-alkyl- and NN-dialkyl-anilines by manganese dioxide. Henbest H. B., Thomas A.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3032—3039 (англ.)

N-алкилированные анилины (АА) подвергаются окислению MnO_2 (I) в трех главных направлениях: а) образование амидов: $=NCH_3 \rightarrow =N{-}CHO$; б) деалкилирование с образованием алифатич. альдегидов: $=NCH_2R \rightarrow = NH + RCHO$; в) дегидрирование с последующим окислительным расщеплением возникающих енаминов: $=NCH_2CH_2R \rightarrow [=NCH{=}CHR] \rightarrow =NCHO + {}$ $+RCHO$. Для большинства аминов р-ция протекает преимущественно в одном из указанных направлений. Отмечены некоторые закономерности окисления в зависимости от строения АА, а также сделан ряд предположений по механизму окисления АА в различных направлениях. I готовят смешением р-ров соли Mn^{2+} и $KMnO_4$. 3 *г* АА в 300 *мл* $CHCl_3$ перемешивают с 150 *г* I 18 час. при 20°, I отделяют, фильтрат промывают разб. HCl и упаривают, остаток перегоняют. Диметиланилин (II) дает N-метилформанилид (III), выход 78%, $n^{19}D$ 1,5598. В случае метиланилина (IV) выделяют форманилид (V), выход 83%, и из остатка хроматографией на Al_2O_3 получают 30 *мг* азобензола (VI). Из диэтиланилина (VII) выделяют V, выход 65%, в параллельном опыте (2 *г* VII) из твердого дистиллата остатка петр. эфиром извлекают 50 *мг* N-этилформанилида (VIII) и из остатка выделяют (на Al_2O_3) 16 *мг* VI. Обрабатывая этиланилин аналогично IV, получают V, выход 70%, и 50 *мг* VI. При окислении этилметиланилина выделяют VIII, выход 16%, и V, выход 63%. Из 1-фенилпирролидина получают 1,2 *г* V. 1,4-дифенилпиперазин переводят в N,N′-диформил-N,N′-дифенилэтилендиамин, выход 80%, т. пл. 121—122° (из бзл.-петр. эф.). Окислением 1,2-диметил-1,2-дифенилэтилендиамина получают III, выход 75%. 1 *г* N,N-дибензилстириламина в 200 *мл* $CHCl_3$ нацело окисляют 10 *г* I (30 мин.), в параллельных опытах при этом выделяют C_6H_5CHO в виде 2,4-динитрофенилгидразона, выход 77%, и N,N-дибензилформамид, выход 75%. Из 4-фенилморфолина общим методом получают N-формил-N-2-оксиэтиланилин, выход 80%, т. пл. 58,5° (из бзл.), последний гидролизуют водн. р-ром KOH в N-2-оксиэтиланилин. При окислении VII в C_6H_6 выделяют CH_3CHO. 2 *г* VII и 3,3 *г* хлоранила в 270 *мл* C_6H_6 перемешивают 2 часа с 20 *г* I и фильтрат, промытый разб. H_2SO_4, хроматографируют на Al_2O_3, выход 2-(2′-N-этиланилиновинил)-3,5,6-трихлорбензохинона 7%, т. пл. 127—129° (из бзл.). При окислении II находят следующую зависимость выхода III от отношения I к II (перечисляется отношение I к II, % непрореагировавшего II, выход III в %): 10, 77, 6,5; 20, 40, 25; 40, 12, 58; 50, 0, 77; 60, 0, 78. При окислении II $KMnO_4$ в CH_3COOH получают III, выход 12%. При проведении р-ции в C_6H_6 выход III 6%; в C_6H_6-воде выход 24%. Окисление диметил-*п*-толуидина (IX) (перечисляется отношение I к IX, % непрореагировавшего IX, выход N-формильного производного в %): 10, 63, 21; 18, 22, 54; 23, 13, 66; 40, 0, 84. 1 *г* N-окиси диметиланилина (X) окисляют I как обычно и выделяют III, выход 3%, и исходную X в виде пикрата, выход 90%, аналогично из N-окиси VII получают V, выход 25%. При окислении *н*-бутилвинилового эфира получают ди-*н*-бутилацеталь ацетальдегида, выход 80%, т. кип. 190°/760 *мм*, $n^{19}D$ 1,4121. С. Гурвич

17879. Изыскание химиотерапевтических амидинов. Часть XIII. α,ω-Ди-п-амидинофеноксиалкены и -алкины. Ашли, Мак-Доналд (The search for chemotherapeutic amidines. Part XIII. αω-Di-*p*-amidinophenoxy-alkenes and -alkynes. Ashley J. N., MacDonald R. D.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1668—1671 (англ.)

Продолжая изучение зависимости трипаноцидной активности от хим. строения (см. часть XII, РЖХим, 1956, 58012), авторы получили $(4\text{-}H_2NC({=}NH)\text{-}2\text{-}RC_6H_3)_2R^1$ (I), где R^1 — двухвалентный радикал, содержащий C≡C- или C=C-связь. Синтез большинства I осуществлен по ранее описанному методу (Ashley и др., J. Chem. Soc., 1942, 103) из $(4\text{-}NC\text{-}2\text{-}C_6H_3)_2R^1$ (II) через дииминоэфиры (ДИЭ); I выделены в виде солей: дихлоргидратов (ДХГ), диметансульфонатов (ДМС) или диизэтионатов (ДЭТ). II получены р-цией α,ω-дихлор- или -дибромалкенов или -алкинов с Na- или K-солью соответствующего цианофенола (ЦФ). Р-р или взвесь II в соответствующем спирте (иногда в присутствии р-рителя) насыщают HCl (газом), через несколько дней (0—10°) выделившийся ДИЭ высушивают при ~ 20° в вакууме и прибавляют к спирту насыщ. NH_3 (10 *мл* на 1 *г* ДИЭ), нагревают 5—6 час. при 50—60°, выделяют I [перечисляются R, R^1, среда при получении ДИЭ, соль, т. пл. в °C (р-ритель)]: H,

$OCH_2C{\equiv}CCH_2O(R^2)$ (**Ia**), спирт + $CHCl_3$, ДХГ ($2H_2O$), 245—247 (CH_3OH + ацетон); CH_3, R^2, спирт + $CHCl_3$, ДМС, 308—310 (разл.; CH_3OH); Cl, R^2 (**Iб**), спирт + диоксан, ДЭТ ($0,5H_2O$), 243—245 (CH_3OH + эф.); Br, R^2, спирт, ДЭТ, 253—255 (CH_3OH); H, $OCH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2O$ (R^3), спирт, ДЭТ, 272—274 (разл.; разб. $HO(CH_2)_2SO_3H$); H, *транс*-$OCH_2CH{=}CHCH_2O$ (*транс*-R^4), спирт, ДМС, 274—276 (разб. CH_3SO_3H); Cl, *транс*-R^4, $HO(CH_2)_2OC_2H_5$, ДЭТ, 236—238 (CH_3OH). ДХГ **Ia** в CH_3OH гидрируют в присутствии 10%-ного $Pd/CaCO_3$ при ~20° (1 моль H_2), фильтрат упаривают, I, R = H, R^1 = *цис*-R^4, превращают в ДМС, выход 70%, т. пл. 232—234° (из CH_3OH). Аналогично получают ДЭТ I, R = Cl, R^1 = *цис*-R^4, т. пл. 218—220°. **II** получают тремя методами: а) спирт. р-р 2,2 моля ЦФ и 1 моля $BrCH_2C{\equiv}CH_2Br$ прибавляют к р-ру 2,2 *г-атома* Na в спирте (20 *мл* на 1 *г* Na), кипятят ~12 час.; б) 22 *г* $BrCH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2Br$ (т. пл. 18—19°) прибавляют к 17,2 *г* $NaHCO_3$ и 24,3 *г* 4-CNC_6H_4OH в 100 *мл* ацетона, кипятят 12 час.; в) 1 моль $ClCH_2C{\equiv}CCH_2Cl$ (т. кип. 52—52,5°/10 *мм*) прибавляют к 2,2 моля ЦФ и 2,2 моля KOH в спирте (30 *мл* на 1 *г*), кипятят, получают **II** (даны R, R^1, метод, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель)): H, R^2, а, 60, 159—161 (CH_3COOH); CH_3, R^2, а, 40, 166—167 (CH_3COOH); Cl, R^2, б, 54, 224—226 (NC_5H_5 (**III**)); Br, R^2, в, 50, 220—222 (**III**); H, R^3, б, 49, 195—197 (CH_3COOH); H, *транс*-R^4, а, 70, 204—206 (CH_3COOH); Cl, *транс*-R^4, в, 61, 207—209 (CH_3COOH). *Цис*-$BrCH_2CH{=}CHCH_2Br$ (*цис*-**IV**) (из *цис*-$HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$, т. кип. 128—130°/15*мм*), т. кип. 33,5—34°/0,8 *мм*, нагревают со следами J_2 1 час при 130—140°, по охлаждении выделяется *транс*-**IV**, т. пл. 52—53,5° (из петр. эф.). Из 498 *г* 4-Br-2-$CH_3C_6H_3OH$ и 325 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 2,9 *мл* конц. H_2SO_4 (кипятят 2 часа) получают 4-Br-2-$CH_3C_6H_3OCOCH_3$ (**V**), выход 93,5%, т. кип. 132°/12 *мм*. К 100 *мл* **III** при 90° за 30 мин. прибавляют 145 *г* $Cu_2(CN)_2$, т-ра повышается до 140° (т-ра бани 110—115°), размешивают 10 мин., прибавляют 275 *г* **V**, быстро повышают т-ру бани до 200°, после прохождения экзотермич. р-ции нагревают 3 часа при 228—230°, нагреванием до 300° за 45 мин. смесь перегоняют, дистиллат (т. кип. 60—170°/20—30 *мм*) выливают на лед, подкисляют конц. HCl, получают 4-NC-2-$CH_3C_6H_3OCOCH_3$ (**VI**), выход 84%, т. пл. 75—76°. Щел. гидролизом **VI** получают 4-NC-2-$CH_3C_6H_3OH$, выход 87%, т. кип. 180—182°/12 *мм*, т. пл. 93—95°. В. Скородумов

17880. Изыскание химиотерапевтических амидинов. Часть XIV. Аналоги 4,4′-диамидиноазобензола. **Ашли, Берг** (The search for chemotherapeutic amidines. Part XIV. Congeners of 4 : 4′-diamidinoazobenzene. Ashley J. N., Berg S. S.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3089—3093 (англ.)

Синтезированы $[4\text{-}NH_2(NH{=})CC_6H_4]_2Z$, где Z = N= =N(O) (**I**), NHNH (**II**), N=NN(CH_3) (**III**). **I** получен (см. Ashley и др., J. Chem. Soc., 1942, 103) в виде дихлоргидрата (ДХГ), т. пл. 282° (разл.; из 2 н. HCl), из 4,4′-дицианоазоксибензола (**IV**), образующегося вместе с *n*-нитрозобензонитрилом (**V**) при окислении к-той Каро *n*-аминобензонитрила (**VI**), причем **V** можно превратить р-цией с *n*-аминобензонитрилом (кипячение 1 час в CH_3COOH) в 4,4′-дицианоазобензол, выход 60%, т. пл. 268—270°. ДХГ **I** количественно восстановлен в водн. р-ре над 10%-ным Pd/C в ДХГ **II**, т. пл. 294—296° (разл.). **III** получен из N-метилацетанилида (**VII**) через *n*-бром-(**VIII**) и *n*-циано-(**IX**)-N-метилацетанилиды и *n*-циано-N-метиланилин (**X**), превращенный, как в случае **I**, в хлоргидрат (ХГ) *n*-метиламинобензамидина (**XI**), т. пл. 193—195° (из ацетона + сп.), образующий **III** с хлористым *n*-амидинофенилдиазонием. В поисках путей синтеза 4,4′-диамидино-N,N′-диметилгидразобензола (**XII**) *n*-цианодиметиланилин нитрозирован (в 4 н. H_4SO_4 р-ром $NaNO_2$, 3 дня, 0°) до *n*-циано-N-метил-N-нитрозоанилина, выход 40%, т. пл. 120—122° (из сп.), восстановленный Zn и CH_3COOH в N-*n*-цианофенил-N-метилгидразин, выход 60%, т. пл. 71—72° (из *изо*-C_3H_7OH), последний разлагается при попытках окисления; кроме того, **IV** восстановлен над Pd/C в диоксане при 40—50° в 4,4′-дицианогидразобензол, выход 80%, т. пл. 201—202° (CH_3COOH), метилированный (2,5 часа, 165—170°) *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ с поташом в анизоле до 4,4′-дициано-N,N′-диметилгидразобензола, выход 70%, т. пл. 197—198° (из сп.), образующий 4,4′-диамидиноазобензол (ХГ, т. пл. > 300°) при попытке превращения в **XII** по Пиннеру. При аналогичной попытке получения *n*-нитрозобензамидина из *n*-нитрозобензонитрила выделено в-во с т. пл. 228—230° (разл.; из CH_3COOH). 558 *мл* конц. H_2SO_4 и 500 *г* $K_2S_2O_8$ размешивают 1 час, выливают на 9 *кг* льда, добавляют K_2CO_3 до pH 5—5,5, постепенно приливают при 20° 50 *г* **VI** в 0,2 *л* диоксана, размешивают 20 час. при 20°, продукт отделяют, отгоняют с паром **V**, выход 44,5%, т. пл. 136—137° (из сп.), в остатке **IV**, выход 38%, т. пл. 229—230° (из CH_3COOH). К освещаемому вольфрамовой лампой р-ру 149 *г* **VII** в 0,7 *л* CH_3COOH приливают (2 часа, 32—44°) 240 *г* Br_2 в 250 *мл* CH_3COOH, размешивают 5 час., удаляют Br_2 и HBr током N_2, полученный пербромид, т. пл. 140° (разл.), обрабатывают 2 н. содой и отделяют **VIII**, выход 68%, т. пл. 97—98° (из петр. эф.). 67,1 *г* CuCN смешивают при 120° с 40 *мл* пиридина, добавляют 114 *г* **VIII**, нагревают 2 часа при 200°, перегоняют, дистиллат разбавляют водой и получают **IX**, выход 60,5%, т. пл. 144—145° (из *изо*-C_3H_7OH); или синтезируют **IX** диазометодом из *n*-амино-N-метилацетанилида, т. пл. 63—65°, полученного восстановлением N-метил-*n*-нитроацетанилида над Pd/C. Гидролизуют **IX** конц. HCl, выход **X** 57%, т. пл. 89—91° (из воды). 7,25 *г* ХГ *n*-аминобензамидина в 30 *мл* воды и 5 *мл* конц. HCl диазотируют, приливают при 5—15° 7 *г* **XI** в 0,1 *л* воды, добавляют 42,5 *мл* насыщ. CH_3COONa, размешивают 1 час при 5—15°, выход ХГ **III** 59%, т. пл. 249—250° (из CH_3OH + ацетон). Только **III** активен против *Trypanosoma congolense*. Л. Щукина

17881. Об алифатических нитросоединениях. XV. О некоторых превращениях нитроацетона. **Дорнов, Сасенберг** (Über aliphatische Nitroverbindungen. XV. Über einige Umsetzungen des Nitroacetons. Dornow Alfred, Sassenberg Werner), Liebigs Ann. Chem., 1957, **602**, № 1-3, 14—23 (нем.)

В продолжение работ авторов (см. сообщение XIV, РЖХим, 1957, 829) изучен ряд превращений нитроацетона (**I**). С альдегидами **I** реагирует CH_3-группой, образуя 1-нитро-4-арилбутен-3-оны-2 (арил: C_6H_5 (**II**), $C_6H_4OC_3$-*n* (**III**), $C_6H_4H_3$-*n* (**IV**), C_6H_4Cl-*n* (**V**), α-фурил (**VI**)). Строение **II** доказано восстановлением в 1-фенил-4-аминобутанол-3 (**IIa**) и превращением в фенилгидразон **II** (**IIб**). Строение **IIб** подтверждено получением анилина при восстановлении амальгамой Na (АН). С основаниями Шиффа (ОШ) **I** реагирует по CH_2-группе, образуя 4-арил-3-нитробутен-3-оны-2 $RCH{=}C(NO_2)COCH_3$ (**VII** R = C_6H_5, **VIII** R = $C_6H_4OCH_3$-*n*, **IX** R = C_6H_4Cl-*n*, **X** R = $C_6H_4NO_2$-*n*, **XI** R = α-фурил) и замещ. ацетамиды CH_3CONHR (**VIIa** — **IXa** R = *н*-C_4H_9, **Xa** R = C_2H_5, **XIa** R = CH_3). Строение **VII** подтверждено восстановлением в 1-фенил-4-аминобутанол-3 (**VIIб**). **I** дает с хорошими выходами основания Манниха. Получены: 1-пиперидино-(**XII**), 1-морфолино-2 (**XIII**) и 1-диэтиламино (**XIV**)-2-нитробутанон-3. Строение **XII** подтверждено получением хлоргидрата пиперидинуксусной к-ты, т. пл. 215—216°. С солями диазония **I** дает нитрометилглиоксальарилгидразоны $CH_3COC(NO_2){=}NNHR$ (**XV** R = C_6H_5, **XVI** R = $C_6H_4CH_3$-*n*, **XVII** R = $C_6H_4NO_2$-*м*, **XVIII** R = C_6H_4Br-*n*, **XIX** R = $C_6H_3Br_2$-2,4, **XX** R = $C_6H_2Br_3$-2,4,6). Из **I** по Фрид-

лендеру получен 3-нитрохинальдин (**XXI**) и его замещенные. Строение **XXI** подтверждено восстановлением в 3-аминохинальдин (**XXII**). Р-р 1 *г* **I** в 10 *мл* 5%-ного р-ра NaOH встряхивают с 1 *г* C_6H_5CHO, через 24 часа обрабатывают разб. H_2SO_4 при 0° и получают **II**, выход 90%, т. пл. 84° (из сп.). Аналогично получают (приведен альдегид, полученное в-во, продолжительность р-ции в часах, выход в %, т. пл. в °С): *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$, **III**, 81,5, 117 [из дибутилового эфира (**XXIII**)]; *n*-$CH_3C_6H_4CHO$, **IV**, 24, 66, 116,5 (из **XXIII**); *n*-ClC_6H_4CHO, **V**, 60, 49, 99 (из **XXIII**); фурфурол, **VI**, 1, 90, 120 (из **XXIII**). 1,9 *г* **II** растворяют в 200 *мл* абс. эфира, за 30 мин. приливают 68 *мл* эфирного р-ра $LiAlH_4$ (25 *мг* $LiAlH_4$ в 1 *мл*), через 5 час. (~20°) добавляют 2 *мл* воды и выделяют оксалат **IIа**, выход 62%, т. пл. 211° (из *н*-C_4H_9OH). 0,95 *г* **II** растворяют в 5 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют 1 *мл* фенилгидразина и после многодневного стояния выделяют **IIб**, выход 60%, т. пл. 121—122° (из бзл.-лигр.) 1 *г* **IIб** растворяют в 2 *мл* лед. CH_3COOH и 12 *мл* абс. спирта, обрабатывают 30 *г* 2,5%-ной АН, р-р подщелачивают, перегоняют с паром, извлекают эфиром, к эфирному р-ру приливают $(CH_3CO)_2O$ и несколько капель пиридина, дают эфиру испариться и получают ацетанилид (**IIв**), т. пл. 114° (из воды). Аналогично **IIб** из 0,9 *г* **VI** получают фенилгидразон 1-нитро-4-(α-фурил)-бутен-3-она-2 (**VIб**), выход 77,5%, т. пл. 130—131° (разл.; из бзл.-лигр.). **VIб** с АН также дает **IIв**. 1,6 *г* $C_6H_5CH{=}NC_4H_9$-*н* растворяют в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и добавляют 1 *г* **I**, через 24 часа выливают в воду и получают **VII**, выход 24%, т. пл. 106° (из **XXIII**). **VII** растворяют в эфире, встряхивают 20 мин. с разб. р-ром NaOH и получают ω-нитростирол, т. пл. 58° (из лигр.). Аналогично **VII** из **I** и других ОШ получают (приведены полученное в-во, исходное ОШ, выход в % и т. пл. в °С): **VIII**, *n*-$CH_3OC_6H_4CH{=}NC_4H_9$-*н*, 20, 124 (из **XXIII**); **IX**, *n*-$ClC_6H_4CH{=}NC_4H_9$-*н*, 69, 122 (из **XXIII**); **X**, *n*-$O_2NC_6H_4$-$CH{=}NC_2H_5$, 60, 140 (из **XXIII**); **XI**, $OC_4H_3CH{=}NCH_3$, 17, 142 (из **XXIII**). **XI** превращен аналогично **VII** в 1-(α-фурил)-2-нитроэтилен, т. пл. 75°. **IX** восстановлен аналогично **II** в кислую щавелевокислую соль 1-(*n*-хлорфенил)-2-аминобутанола-3, выход 53,5%, т. пл. 142—143° (из *н*-C_4H_9OH). Смесь эквивалентных кол-в пиперидина, эфирного р-ра CH_2O в CH_3OH и CH_3COOH приливают по каплям к охлажд. р-ру **I** в CH_3OH и получают **XII**, выход 76%, т. пл. 129° (разл. при 120°). Аналогично **XII** из морфолина получают **XIII**, выход 72%, т. пл. 115° (разл.), а из $(C_2H_5)_2NH$ — **XIV**, выход 69%, т. пл. 95° (разл.). 2,1 *г* **I** растворяют в 20 *мл* 25%-ной CH_3COOH, добавляют 10 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, охлаждают до 0°, приливают эквивалентное кол-во водн. р-ра $C_6H_5N_2Cl$ и получают **XV**, выход 82%, т. пл. 98° (из 50%-ного CH_3OH). Аналогично **XV** получают (приведено полученное в-во, исходный амин, выход в %, т. пл. в °С): **XVI**, *n*-толуидин, 81,5, 111,5 (из CH_3OH); **XVII**, *м*-нитроанилин, 95, 155 (из разб. CH_3OH); **XVIII**, *n*-броманилин, 70,5, 176 (разл. из **XXIII**); **XIX**, 2,4-диброманилин, 95, 136,5 (из *н*-C_4H_9OH), **XX**, 2,4,6-триброманилин, 51, 115,5 (из CH_3OH). Кипятят р-р 1 *г* **XV** в 10 *мл* CH_3OH, 2 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* $C_6H_5NHNH_2$ и по охлаждении получают нитрофенилглиоксальозазон, выход колич., т. пл. 152° (разл.; из *н*-C_4H_9OH). Смесь р-ров 1,21 *г* *о*-аминобензальдегида в 200 *мл* воды и 2 *г* **I** в 50 *мл* воды оставляют на 24 часа при ~20° и получают **XXI**, выход 69%, т. пл. 114—116° (из CH_3OH). 1 *г* *о*-аминобензофенона (**XXIV**) растворяют в 20 *мл* ацетона, добавляют 5 *мл* конц. HCl и 1 *г* **I**, выпадает хлоргидрат **XXIV** (разл.; т. пл. 179°), который через 24 часа растворяется, приливают 500 *мл* воды и получают 3-нитро-4-фенилхинальдин, выход 63,2%, т. пл. 146—148° (из CH_3OH). 0,825 *г* 6-аминопиперональ и 1 *г* растворяют в 20 *мл* ацетона, добавляют 2,5 *мл* лед. CH_3COOH, оставляют на 46 час., приливают 500 *мл* воды и получают 3-нитро-6,7-метилендиоксихинальдин, выход 51,59, т. пл. 205—206° (из *изо*-C_3H_7OH). 0,94 *г* **XXI** смешивают с 3,4 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 15 *мл* конц. HCl, нагревают 1 час при 100°, охлаждают, добавляют NaOH, извлекают эфиром (3 × 75 *мл*) и получают **XXII**, выход 76%, т. пл. 158—159° (из **XXIII**). Л. Виноград

17882. Изучение синтетических душистых веществ. XV. Синтез мускускетона. Х о р и г у т и (香米合成に關する研究. 第十五報. ムスク. ケトンの合成. 堀口博), 香 料 Корё, 1956, № 42, 14—19 (японск.)

Разработаны оптимальные условия получения мускускетона (2,6-диметил-4-*трет*-бутил-3,5-динитроацетофенон) (**I**) из синтетич. ксилола (**II**) с целью сравнения с препаратом **I**, полученным на основе **II**, выделенного из смеси изомерных ксилолов. Мезитилен (**III**) получен конденсацией ацетона под влиянием H_2SO_4 с выходом 10% по ранее описанному способу (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит., сб. 1, 242). Максим. выход мезитиленовой к-ты (**IV**) (78%) получен при окислении 1 моля **III** кипячением (30 час.) с 1,5 моля HNO_3 (*d* 1,21), т. пл. 165—167° (из сп.-бзл., 1 : 2). При перегонке **IV** с 3-кратным кол-вом натронной извести образуется **II**, выход 84,8—86,6%, т. кип. 138—138,2°, $n^{20}D$ 1,4972, d_4^{20} 0,8646. Ацетилирование *трет*-бутил-*м*-ксилола (**V**) (получен из **II**) по Фриделю — Крафтсу в оптимальных условиях (**V** : $AlCl_3$: CH_3COCl, 1 : 1 : 1 500—750 *мл* CS_2 на 1 моль **V**, —5 ~ —10°) дало 2,6-диметил-4-*трет*-бутилацетофенон (**VI**), выход 91,2%, т. кип. 130—150°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5237, d_4^{20} 0,9515. Наибольший выход (425 *г*) **I** получен при добавлении 1 моля **VI** в течение 2 час. к 15 молям HNO_3 (*d* 1,52) при —20 ~ —10° с последующим перемешиванием при той же т-ре в течение часа. Очистка **I** проведена многократной кристаллизацией из CH_3OH, в результате получено 102 *г* **I** с т. пл. 133—133,5° и 50 *г* **I** с т. пл. 128,5—131°. **I**, **II**, **IV** и **VI** характеризованы УФ-спектрами (даны кривые). Л. Яновская

17883. О биполярных ионах, образующихся при отщеплении протона от NH-группы. XI. Перегруппировка биполярных ионов аммониевого ряда. С и м о н о в А. М., О к о р о к о в а М. Н., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 7, 1941—1945

Показано, что биполярные ионы *n*-RN^{-}—$C_6H_4N^{+}(CH_3)_3$ (**I**), подобно своим сульфониевым аналогам, хотя и с частичным осмолением, при нагревании выше т-ры плавления изомеризуются с образованием *n*-$RN(CH_3)$-$C_6H_4N(CH_3)_2$ (**II**), строение которых доказано встречным синтезом. Взаимодействием 4-*n*-$O_2NC_6H_4CON$-$HC_6H_4N(CH_3)_2$ (**III**) с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ (**IV**) при 130—140° получают метилтозилат **III** (**V**), т. разл. 265—272° (из CH_3OH). Аналогично из 4-*n*-$O_2NC_6H_4SO_2NHC_6H_4N$-$(CH_3)_2$ (**VI**), т. пл. 189—190° (разл.; из сп.), синтезированного взаимодействием *n*-$H_2NC_6H_4N(CH_3)_2$ с *n*-$O_2NC_6H_4SO_2Cl$ (**VII**), получают метилтозилат **VI** (**VIII**), т. пл. 201—203° (разл.; из сп.). К р-ру 1,44 *г* **V** в 10 *мл* воды и 5 *мл* спирта прибавляют при 45° 5 *мл* 2 н. КОН; получают **I** (R = *n*-$O_2NC_6H_4CO$) (**Iа**), выход 80%, т. пл. ~170°. К горячему р-ру 0,5 *г* **VIII** в 5 *мл* воды прибавляют несколько капель NH_4OH и осадок высушивают в эксикаторе над NaOH; получают **I** (R = *n*-$O_2NC_6H_4SO_2$) (**Iб**), выход 90%, т. пл. 190—200°. 0,9 *г* **Iа** вносят в нагретую до 180° баню, поднимают за 5 мин. т-ру до 190°, выдерживают 5 мин. и плав растирают с 5 *мл* эфира; получают 0,85 *г* **II** (R = *n*-$O_2NC_6H_4CO$), т. пл. 91,5—92,5° (из CH_3OH), последний идентичен с в-вом, получаемым при р-ции *n*-$(CH_3)_2$-$NC_6H_4NHCH_3$ (**IX**) с *n*-$O_2NC_6H_4COCl$. Аналогично из 0,2 *г* **Iб** получают 0,05 *г* (неочищ.) **II** (R = *n*-$O_2NC_6H_4$-SO_2) (**IIа**), т. пл. 140—141° (из сп.). Строение **IIа**

подтверждено его синтезом из VII и IX. При метилировании 4-*n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHC_6H_4N(CH_3)_2$ (X) с помощью CH_3J или $C_6H_5N(CH_3)_3OH$ получен N-метил-X в двух формах, т. пл. 101—101,5° и 93—94° (из CH_3OH или эф.). Показано, что продукт изомеризации 4-*n*-$O_2NC_6H_4CO$-N-$C_6H_4S^+(CH_3)_2$ (XI) представляет собой чистый 4-*n*-$O_2NC_6H_4CON(CH_3)C_6H_4SCH_3$ (XII) и не содержит примеси изомерного 4-*n*-$O_2NC_6H_4C(OCH_3)=NC_6H_4SCH_3$; при сплавлении XI или XII с IV при 140—150° получают одну и ту же сульфониевую соль. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 43063. А. Травин

17884. О нитровании салицилгидроксамовой кислоты. Урбанский Т., Фаленцкий И., Бюл. Польской АН, 1956, Отд. 3, 4, № 3, 147—148; Bull. Acad. Polon. Sci. cl. 3, 1956, 4, № 3, 151—152 (польск.)

При нитровании салицилгидроксамовой к-ты (I) HNO_3 (*d* 1,5) в отсутствие р-рителя при т-ре выше 65° получены пикриновая к-та с выходом ~60%; при т-ре ниже 60° продуктом р-ции являлась 5-нитросалициловая к-та (II), выход ~71%. Под действием HNO_3, разб. эфиром (до содержания ~ 40% HNO_3), при —15° I превращалась в салициловую к-ту (III) с выходом ~83%. На этом основании можно предполагать, что промежуточным продуктом р-ции I с HNO_3 является III. Нитрование I смесью 35 ч. HNO_3 ($d < 1,4$) и 50 ч. H_2SO_4 при 95° привело к образованию 3,5-динитросалициловой к-ты (IV) с выходом ~ 20%. При действии на I равных кол-в HNO_3 (*d* 1,5) и $(CH_3CO)_2O$ при 20—60° получены II и IV. J. Wolf

17885. Реакция переэтерификации ароматическо-алифатических простых эфиров. II. Влияние наличия нитрогруппы в ароматическом ядре. Гальмарини, Дёлофё (La reaccion de transeterificacion en los eteres aromatico-alifaticos. II. Influencia de la presencia de un grupo nitro en el nucleo aromatico. Galmarini Oscar L., Deulofeu Venancio), An. Asoc. quím. argent., 1957, 45, № 1, 22—32 (исп.; рез. англ.)

Исследовано нуклеофильное замещение алкоксильной группы в метиловом (I) и этиловом (II) эфирах 3-окси-6-нитротолуола, 4-метокси-2-нитротолуоле (III), 3,4-диметокси-2-нитротолуоле (IV) и 3,4-диэтокси-2-нитротолуоле (V) под действием CH_3ONa и C_2H_5ONa. Полученные продукты идентифицированы в виде к-т, получаемых при окислении метильной группы, для чего изучена хроматография на бумаге смесей этих к-т. Действие на I [т. пл. 52—53° (из лигр.)] р-ра C_2H_5ONa в спирте (кипячение 12 час.) дает смесь I и II, окисление которой $KMnO_4$ приводит к смеси 3-метокси- и 3-этокси-(VI)-6-нитробензойных к-т. II не взаимодействует с CH_3ONa; также не взаимодействует III с C_2H_5ONa. При действии на IV C_2H_5ONa получается 3-этокси-4-метокси-6-нитротолуол (VII), который с CH_3ONa дает IV, а при окислении превращается в 3-этокси-4-метокси-6-нитробензойную к-ту. V при действии CH_3ONa дает смесь V и 4-этокси-3-метокси-6-нитротолуола (VIII), который с C_2H_5ONa дает V и окисляется в 4-этокси-3-метоксибензойную к-ту. По легкости омыления 10%-ным водн. KOH (кипячение 12 час.) эфиры 6-нитрогомопирокатехина располагаются в ряд: IV > VII > VIII > V. VI, полученная при окислении II, имеет т. пл. 130—131° (из воды). При диазотировании 2-нитро-*n*-толуидина с последующим кипячением с р-ром H_2SO_4 получают 4-окси-2-нитротолуол (IX), выход 70%, т. пл. 74° (из воды). Метилирование IX $(CH_3)_2SO_4$ дает III, выход 63%, т. пл. 16—18°. Этилирование IX $(C_2H_5)_2SO_4$ дает 4-этокси-2-нитротолуол с выходом 80%, т. пл. 13°, из которого при окислении получается 4-этокси-6-нитробензойная к-та, т. пл. 155—156° (из воды). Окисление III приводит к 4-метокси-2-нитробензойной к-те, т. пл. 195—196°. Сообщение I см. An. Asoc. quím. arg., 1950, 38, 19. В. Б.

17886. Замена галоида на водород в галоиднитроарилах. Блатт, Гросс (Replacement of halogen by hydrogen in nitro aryl halides. Blatt A. H., Gross Norma), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1046—1049 (англ.)

С целью изучения механизма и кинетики р-ции восстановления йодистого пикрила (I) до 1,3,5-$(NO_2)_3C_6H_3$ (II) HJ (к-той), путем взаимодействия хлористого пикрила (III) с NaJ в ацетоне (IV) синтезирован I. Замечено, что при смешении ~0,2 *M* ацетоновых р-ров нитроарила и NaJ наблюдается образование цветных комплексов, окрашенных в случае мононитросоединений в бледно-желтый, динитро- в ярко-желтый, а тринитро- в красно-коричневый цвета. При добавлении воды комплекс разрушается. Нитроалкилы не дают подобных цветных р-ций. Вследствие неустойчивости HJ (к-ты) не удалось получить кинетич. данных р-ции восстановления I. Найдено, что прибавление эквивалентного кол-ва ацетатов Na или K резко повышает устойчивость HJ, одновременно ~в 5 раз замедляя скорость восстановления. H_3PO_2, как в виде добавки к HJ, так и без нее гладко превращает I в II. Замечено, что при восстановлении I в IV HJ, стабилизированной ~1% H_3PO_2, присутствие воды резко снижает скорость р-ции. Практически полное восстановление I за 40 мин. при 24° происходит с 4 *экв* HJ в 0,056 *M* ацетоновом р-ре, содержащем 1,66% воды или 2 *экв* HJ в CH_3COOH, содержащей 1,66% воды. III и бромистый пикрил с меньшей скоростью восстанавливаются стабилизированной HJ до II. Динитрогалоидобензолы в указанных условиях не восстанавливаются. Динитрогалоидотиофены вступают в р-цию с HJ. Сливают р-ры 0,2 моля III в 175 *мл* IV, очищ. кипячением с $KMnO_4$, и 0,3 моля NaJ в 125 *мл* IV, помещают в темноту, через 8 час. выливают в 1,7 *л* ледяной воды, отделяют выпавший I, растворяют его в 180 *мл* C_6H_6 и упаривают до 60 *мл*, выход I 57%, т. пл. 161—163°. С целью исключения возможности образования побочных продуктов, иногда препятствующих выпадению I в осадок, предлагается другая методика его получения. К р-ру 0,04 моля III в 25 *мл* IV и 5 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют р-р 0,08 моля NaJ в 50 *мл* IV, через 30 мин. смесь выливают в 340 *мл* воды, содержащей 0,1 *г* $NaHSO_3$; выход неочищ. I 80%. К р-ру 0,003 моля I в 25 *мл* IV прибавляют 0,019 моля 50%-ной H_3PO_2, через 2 часа выливают в 160 *мл* воды, выход II 75%, т. пл. 118—120°. Приводятся данные по устойчивости во времени HJ, стабилизированной CH_3COOK.

Ю. Волькенштейн

17887. К вопросу взаимодействия кетена с азотсодержащими основаниями. III. Ацетилирование кетеном первичных ароматических аминов. Светкин Ю. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1676—1679; Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, 27, 47—52; 53—56

Первичные ароматич. амины (АА) легко реагируют с кетеном (I) в присутствии воды (II) или CH_3COOH (III) с образованием ацетильных производных (АП). В отсутствие II или III в эфире, ацетоне, CCl_4, C_6H_6 и толуоле р-ция не происходит. Как правило, замена III на II на выход АП не влияет. Также не влияет на выход АП замена III на C_2H_5COOH в случае циклогексиламина (IV). 2-$NO_2C_6H_4NH_2$ (*o*-V) ацетилируется только в присутствии III, причем при повышении мол. отношения АА к III до 1 : 4 выход АП увеличивается до ~85% и при дальнейшем увеличении кол-ва III не изменяется. *n*-V реагирует в 4—5 раза быстрее *o*-V, а *м*-V еще скорее (р-ция заканчивается за 3—4 мин.). Наиболее трудно ацетилируются аминофенолы, вероятно, вследствие наличия сильной водородной связи. В случае α- и β-нафтиламина, а также IV, р-ция протекает через стадию образования ацетатов. К 2 *г* АА в 30—60 *мл* р-рителя (толуол, ацетон, CCl_4 или спирт

с эфиром) прибавляют II или III (отношение АА к II от 1 : 0,01 до 1 : 1, а АА к III от 1 : 0,01 до 1 : 3), перемешивают 10 мин., пропускают I 0,5—1,5 часа до начала спадения т-ры (максим. т-ра 20—48°), размешивают еще 10—20 мин., частично удаляют р-ритель, выход АП 72—92%. При растворении 2-$CH_3OC_6H_4NHCOCH_3$ в конц. HNO_3 при 10° получается 2,3-$(NO_2)_2$-4-CH_3CONH-$C_6H_2OCH_3$, т. пл. 230—232°. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 15312.

В. Скородумов

17888. Получение дифениламина из дифенилуретана. **Селл** (Preparation of diphenylurethane from diphenylamine. Szél Tamás), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 14, 396 (нем.)

К 0,1 моля $(C_6H_5)_2NHCOOC_2H_5$ в 175 *мл* спирта добавляют (70°) 120 *мл* 5 н. H_2SO_4, кипятят 6 час., приливают 200 *мл* воды, через ~12 час. (охлаждение) фильтруют, осадок растворяют в 180 *мл* спирта (60—65°), прибавляют 120 *мл* 5 н. NaOH, кипятят 6 час., в горячий р-р добавляют 300 *мл* воды, охлаждением (~12 час.) выделяют $(C_6H_5)_2NH$, выход 91—95%, т. пл. 50—50°.

Г. Крюкова

17889. Взаимодействие солей вторичных жирноароматических аминов с формальдегидом и аралкилкетонами. Рейхерт (Über die Umsetzung von Salzen sekundärer fettaromatischer Amine mit Formaldehyd und Aralkylketonen. Reichert Benno), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 7, 349—351 (нем.)

При взаимодействии соответствующих солей *втор*-аминов (полученных каталитич. гидрированием над Pd/C шиффовых оснований) с CH_2O и $C_6H_5COCH_3$ или *п*-$CH_3OC_6H_4COCH_3$ получены *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2N(CH_3)CH_2$-$CH_2COC_6H_5$ (I), *о*-$CH_3OC_6H_4CH_2N(CH_3)CH_2CH_2COC_6H_5$ (II) и 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2N(CH_3)CH_2CH_2COC_6H_4OCH_3$-*п* (III). Хлоргидрат (ХГ) II обладает местным анестезирующим (типа новокаина) и спазмолитич. (типа папаверина) действиями. 1,8 *г* ХГ *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2$-$NHCH_3$, 6 *г* $CH_3COC_6H_5$ и 1 *г* параформа в 20 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель, получают ХГ I·$2H_2O$, т. пл. 68° (из воды). Аналогично из 0,01 моля ХГ *о*-$CH_3OC_6H_4CH_2NHCH_3$, 3 *г* $CH_3COC_6H_5$ и 1 *г* параформа в 20 *мл* спирта (кипятят 10 час.) получают ХГ II, т. пл. 124° (из ацетона + вода, 10 : 1). Из 1,6 *г* ХГ, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2NHCH_3$, 1,2 *г* *п*-$CH_3OC_6H_4COCH_3$ и 1 *мл* 35%-ного водн. CH_2O получают ХГ III, т. пл. 171° (из *изо*-C_3H_7OH).

Т. Амбруш

17890. Реакции α-галоидаминов в сравнении с реакциями солей диазониев. Бёме, Мундлос, Ленерс, Херббот (Über Umsetzungen α-halogenierter Amine in Analogie zu Reaktionen von Diazoniumsalzen. Böhme Horst, Mundlos Eberhard, Lehners Walter, Herboth Otto-Erich), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 2008—2013 (нем.)

Реакции α-галоидаминов обнаруживают значительное сходство с р-циями солей диазосоединений; так, $(CH_3)_2NCH_2Cl$ (I) при взаимодействии с р-ром хлоргидрата (ХГ) диметиланилина (II) в CH_3CN или диметилформамиде дает дихлоргидрат (ДХГ) [выход 71%, т. пл. 172° (разл., из CH_3OH)] диметил-*п*-диметиламинобензиламина, т. кип. 134°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5427; дипикрат, т. пл. 154° (из сп.); бромметилат, т. пл. 113° (из сп.); дибромгидрат, т. пл. 222° (из CH_3OH), полученного также восстановлением диметиламида *п*-диметиламинобензойной к-ты эфирным р-ром $LiAlH_4$, или р-цией бромметилата диметиламинометилдиметиламина с бромгидратом (БГ) диметиланилина в CH_3CN. С ХГ диэтиланилина (III) в аналогичных условиях I образует ДХГ диметил-*п*-диэтиламинобензиламина, выход 79%, превращенный в основание, т. кип. 128°/7 *мм*; йодметилат (ИМ), т. пл. 155° (из сп.-эф.); N-бромметилпиперидин (IV) и III в CH_3CN дают *п*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4$-$CH_2NC_5H_{10}\cdot HCl\cdot HBr$, выход 74%, т. пл. 186—187° (из сп.), из которого выделено основание, т. кип. 185°/12 *мм*, ДХГ, т. пл. 230° (из CH_3OH-эф.); ИМ, т. пл. 151° (из CH_3OH-эф.), а метилхлорметилбензиламин и II в тех же условиях — метилбензил-*п*-диметиламинобензиламин, т. кип. 110—120°/10^{-2} *мм*, $n^{20}D$ 1,5812. Фенолы или их Na-соли также сочетаются с α-галоидаминами. Напр., C_6H_5ONa и I в диоксане (кипячение 5 час.) дают 2-диметиламинометилфенол, выход 35%, т. кип. 63°/1 *мм*; пикрат, т. пл. 153° (из CH_3OH-эф.); ИМ, т. пл. 170° (из сп.-эф.); $(C_2H_5)_2NCH_2Cl$ (V) и Na-соль метилового эфира салициловой к-ты (кипячение 30 мин.) — метиловый эфир 2-окси-5-диэтиламиноэтилбензойной к-ты, выход 40%. Сходство распространяется также на р-ции α-галоидаминов с алифатич. диазосоединениями: при р-ции IV или хлорметилморфолина с эфирным р-ром CH_2N_2 образуются N-(β-бромэтил)-пиперидин, выход 80%, т. пл. 228° (из сп.), или N-(β-хлорэтил)-морфолин, выход 56%; пикрат, т. пл. 128° (из бал.); при р-ции V с избытком эфирного р-ра диазоуксусного эфира — этиловый эфир α-хлор-β-диэтиламинопропионовой к-ты, выход 35%, т. кип. 42—48°/10^{-1} *мм*.

Д. Витковский

17891. Перегруппировка 2,3-*бис*-(*п*-аминофенил)-бутандиола-2,3. Строение амфенона В. Корман, Олсон (Rearrangement of 2,3-*bis*-(*p*-aminophenyl)-2,3-butanediol. Structure of amphenone B. Korman Jerome, Olson Edward C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 870—873 (англ.)

Показано, что пинаколон, образующийся при катализируемой к-тами перегруппировке 2,3-*бис*-(*п*-аминофенил)-бутандиола-2,3 имеет строение 3,3-*бис*-(*п*-аминофенил)-бутанона-2 (I), а не 1,2-*бис*-(*п*-аминофенил)-2-метилпропанона, как предполагалось ранее (см. Allen M. J., Corwin A. H., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 117). Строение I хорошо согласуется с его спектрографич. и полярографич. характеристиками и подтверждено встречным синтезом из 3,3-дифенилбутанона-2, нитрованного при т-ре от —10 до —5° смесью конц. HNO_3 (*d* 1,42) и H_2SO_4 в 3,3-*бис*-(*п*-нитрофенил)-бутанон-2, т. пл. 165,5—167,5° (из сп.), восстановленный над Pd/C в диоксане в I, т. пл. 137—138,5° (из воды), выделенный в виде дихлоргидрата (амфенон В), т. пл. 252° (разл.; из сп.-этилацетата).

Д. Витковский

17892. О некоторых производных 2,2′-аминонитродифенила. Анджелини (Su alcuni derivati del 2-2′ aminonitrobifenile. Angelini Carlo), Ann. chimica, 1957, 47, № 7-8, 879—884 (итал.)

При частичном восстановлении 2,2′-динитродифенила (I) получен 2,2′-аминонитродифенил (II), отличающийся от продукта полученного этим путем ранее (Mascarelli, Gatti, Gazz. chim. ital., 1929, 59, 858). Строение II доказано получением его из 2,2′-нитродифенилкарбоновой к-ты (III) по Гофману. N-карбэтоксильное производное II (IV) при действии щелочи дает 2,2′-азоксидифенил (V). восстановление которого приводит к 2,2′-азодифенилу (VI). При восстановлении IV циклизация не наступает, а образуется N-карбэтоксильное производное (VII) 2,2′-диаминодифенила (VIII). III, напротив, претерпевает циклизацию с образованием соответствующего фенантридона (IX). При диазотировании II образуется очень устойчивое диазосоединение, которое при попытке замены диазогруппы на SCH_2COOH или SH дает смолу. Через р-р 10 *г* I и 70 *мл* 25%-ного водн. NH_3 в 350 *мл* спирта пропускают 3 часа при 50° ток H_2S, отгоняют спирт, извлекают эфиром и из эфирного р-ра 10%-ной HCl извлекают II, т. пл. 65—66° (из водн. сп., петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 230—234° (разл.; из водн. сп.); ацетильное производное (X), т. пл. 162—163°; бензоильное производное, т. пл. 74—75° (из сп.). Из хлорангидрида III (т. пл. 57—58° (из петр. эф.)) получают амид III, т. пл. 138—139° (из сп.), который при кипячении с р-ром 1 *мл* Br_2 в 20%-ном KOH дает II. Восстановлением X Sn +

+ HCl получают N-ацетильное производное **VIII**; хлоргидрат, т. пл. 195—196° (из сп.). Кипятят 2 часа р-р 5 *г* **II** и 2,55 *г* $ClCOOC_2H_5$ в 50 *мл* C_6H_6; после упаривания получают **IV**, т. пл. 99—100° (из сп.). 1 *г* **IV** кипятят 2 часа с 20 *мл* 20%-ного KOH и 10 *мл* спирта, получают **V**, т. пл. 139° (из сп.). **V** восстанавливают Sn + HCl при нагревании, получают **VI**, т. пл. 156° (из сп.). Аналогично на холоду из **IV** получают **VII**, т. пл. 66—66,5° (из сп., петр. эф.). К р-ру 1 *г* **III** в конц. NH_4OH прибавляют р-р 9,1 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, из осадка спиртом извлекают **IX**, т. пл. 293—294° (из сп.).

В. Беликов

17893. Получение бензидиновых оснований с применением в качестве восстановителей алифатических спиртов. Кутепов Д. Ф., Рейнштейн В. Е., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1108—1111

Гидразосоединения (ГС), необходимые для получения бензидиновых оснований, получаются с хорошими выходами при восстановлении исходных нитросоединений Na и спиртами (CH_3OH, C_2H_5OH, $HOCH_2CH_2OH$ и т. д.) до азоксисоединений, восстанавливающихся Zn-пылью до ГС. Способ иллюстрирован примерами получения гидразобензола (выход 96—97,5%) и гидразоанизола (выход 95%).

Л. Щукина

17894. Изучение восстановления нитробензола и его производных. VII. Синтез гидразобензола восстановлением ферросилицием. Инда （ケイ素鉄還元によるヒドラゾベンゼンの合成還元反應における石灰の作用. 飯田弘忠）, **工業化學雜誌,** Korē kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1189—1193 (японск.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение VI, 1958, 4554) изучено восстановление $C_6H_5NO_2$ посредством Fe-Si (содержание Si ~ 15 или ~ 24%) в присутствии добавок CaO. При восстановлении 10 *г* $C_6H_5NO_2$ посредством 10 *г* 15%-ного Fe-Si в 25 *г* 15%-ного NaOH с 7,9 *г* $Ca(OH)_2$ (6 *г* CaO, 1,9 *г* воды) конц-ия NaOH и pH среды не изменяются, наименьшее кол-во CaO, необходимое в этом случае, 5,5 *г*. В тех же условиях в отсутствие CaO выходы гидразобензола резко снижаются; для достижения высоких выходов необходимо значительно повышать конц-ию NaOH. Благоприятное действие CaO объясняется р-цией CaO с образующимся гелем $Fe(OH)_3$ с образованием $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$, что способствует очищению поверхности Fe-Si, и р-цией Na_2SiO_3 с $Ca(OH)_2$ с образованием $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ и высвобождением NaOH, который вновь вступает в р-цию с выделением H_2. Образование $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ и $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ подтверждено рентгенограммами и определением CaO, Fe_2O_3, SiO_2 и H_2O в неорганич. остатке и NaOH, Si и CaO в фильтрате.

Л. Яновская

17895. Синтез эфиров α-фенил-β-арил-β-аминопропионовых кислот из шиффовых оснований или гидрамидов и этилфенилацетата в присутствии безводного хлористого алюминия. Куртев, Моллов (Синтеза на естери на α-фенил-β-арил-β-аминопропионови киселини от шифови бази или хидрамиди и етилфенилацетата в присъствие на безводен алуминиев хлорид. Куртев Б., Моллов Н.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1956, 4, 411—448 (болг.; рез. русск., нем.)

Обзор ранее опубликованных работ авторов. См. РЖХим, 1955, 55058; 1956, 3827, 58004; 1957, 44515.

Д. Витковский

17896. Исследование изодиазотатов. III. Галло, Де-Кирико (Ricerche sugli isodiazotati. Nota III. Gallo Nicola, De Chirico Aurelio), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 2, 131—136 (итал.)

п-Нитрофенилизодиазотат-Na вступает в р-цию двойного обмена с 1 молем сульфатов или хлоргидратов (ХГ) большинства органич. оснований в холодных водн. или водно-спирт. р-рах, причем образуются *п*-нитрофенилизодиазотаты (НФИД) соответствующих оснований; этим путем получены (указаны их т. пл. в °С) НФИД хинина, 192 (разл.; из эф.-сп.); атропина, 100; спартеина, 211 (из CH_3OH); вератрина 127 (из сп.); гидроксиламина, 70 (разл.; из разб. сп.); *п*-нитрофенилгидразина, 125 (из водн. ацетона); диазобензола, 147 (из разб. сп.); нитрона, 152 (разл.; из бзл.); этилендиамина, 130 (из разб. сп.), и 4-фенилимидазола, 115 (разл.; из сп.). ХГ цинхонина в этих условиях образует в-во, отвечающее по составу *п*-нитрофенилцинхонину, а ХГ пиперидина и пиперазина — соответствующие диазосоединения: *п*-$NO_2C_6H_4N{=}NNC_5H_{10}$, т. пл. 9?° (из водн. ацетона), и *п*-$NO_2C_6H_4N{=}NNC_4H_8NH$, т. пл. 138° (из водн. сп.), причем в последнем случае получается также НФИД пиперазина, т. пл. 244°. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 39553.

Д. Витковский

17897. Превращения в ряду диазоаминосоединений. I. Термическое разложение карбоксизамещенных диазоаминобензола. Кизбер А. И., Пучков В. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2208—2213

Высокотемпературное разложение (ВТР) К-солей $4\text{-}RC_6H_4N{=}NNHC_6H_4R'\text{-}4$ (**I**), где R = COOK, R' = COOK (**Iа**), Cl (**Iб**) или CH_3 (**Iв**) (**IIа, б, в** — к-ты), а антрацене (**III**), $C_{18}H_{37}OH$ (**IV**), и аценафтене приводит к $4\text{-}RC_6H_4NHC_6H_4R'\text{-}4$ (**Vа, б, в**); выход **Vа** 55—65%, **Vб, в** ~30%. Наряду с **Vб** получается небольшое кол-во аминохлордифенилкарбоновой к-ты (**VI**), строение которой неустановлено, и $4\text{-}NH_2C_6H_4COOH$ (**VII**); вместе с **Vв** выделяют **Vа** и **VII**. Строение **Vв** доказывают синтезом из $4\text{-}BrC_6H_4COOH$ и $4\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ в присутствии Cu (15 час, 175—180°). Окислением ацетильного производного **Vв** $KMnO_4$ с последующим омылением получают **Vа**. **Vб** получают также по известному методу, исходя из $4\text{-}NO_2C_6H_4NHC_6H_4CH_3$. При нагревании **Vб** выше т-ры плавления образуется $4\text{-}ClC_6H_4NHC_6H_5$. При ВТР К-соли 1-циклогексил-3-(4'-карбоксифенил)-триазена вместо $4\text{-}C_6H_{11}NHC_6H_4COOH$ образуется **Vа**. Обработкой 1 моля хлоргидрата **VII** 0,5 моля $NaNO_2$ в воде при 20° получают **IIа**, т. пл. 177—178°. 10,8 *г* **Iа** вносят в 54 *г* **III** при 275° (саморазогревание), выдерживают при 295—300° 4—5 мин., плав извлекают 150 *мл* воды, из фильтрата подкислением выделяют неочищ. **Vа**, размешивают с 10 *г* CaO в 250 *мл* воды, подкислением фильтрата выделяют 4,75 *г* **Vа**, т. пл. 321—323°; диметиловый эфир (**VIII**) (1 *г* **Vа**, CH_3OH, HCl-газ, выход 0,7 *г*), т. пл. 175,5—176,5 (из водн. CH_3COOH); диэтиловый эфир, т. пл. 117—117,5° (из водн. CH_3COOH). К 0,1 моля $4\text{-}ClC_6H_4NH_2$ в 50 *мл* CH_3OH приливают 0,1 моля $4\text{-}HOOCC_6H_4N_2Cl$ (**IX**) при pH 4—5, получают 21 *г* **IIб**, т. пл. 169—169,5° (разл.; из этилацетата). Водн. экстракт плава, полученного как в случае **Iа** из 11,8 *г* **Iб** и 55 *г* **IV** при 275°, подкисляют, осадок извлекают 15%-ной HCl (р-р А), остаток нагревают с 5 *г* CaO в 1 *л* воды, подкислением фильтрата выделяют 3,7 *г* неочищ. **Vб**, т. пл. 204—205° (из водн. CH_3COOH); метиловый эфир (МЭ), т. пл. 144,5—145° (из водн. CH_3COOH); этиловый эфир (ЭЭ), т. пл. 134,5—135°. В маточном р-ре остается **VII**. Из р-ра А выделяют 0,3 *г* **VI**, т. пл. 238—239° (из сп., возгонка). Аналогично **Vб** из $4\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ и **IX** получают **IIв**, т. пл. 163°. Р-цию с 10,2 *г* **Iв** в 50 *г* **III** проводят, как в случае **Iа**, водн. экстракт плава подкисляют, осадок отделяют от фильтрата, содержащего **VII**, размешивают с конц. HCl, фильтруют от остатка (остаток Б), разбавлением водой выделяют 2 *г* **Vв**, т. пл. 185—186° (из водн. сп.); МЭ (**X**), т. пл. 124,2—124,7° (из водн. CH_3COOH); ЭЭ, т. пл. 115—115,5°. Из остатка Б выделяют 0,8 *г* **Vа**. Приведены УФ-спектры **V**, R = R' = H; **V** R = H, R' = COOH; **Vа, б, в**, **VIII** и **X**.

В. С

17898. Арил-2-галогеналкиламины. Часть XVII. Ультрафиолетовые спектры поглощения некоторых 4-ди-(2-хлорэтил)-аминоазобензолов в спирте и кислых спиртовых растворах. Росс, Уорик (Aryl-2-halogenoalkylamines. Part XVII. The ultraviolet absorption spectra of some 4-Di-(2-chloroethyl)-aminoazobenzenes in neutral and acidic ethanol solutions. Ross W. C. J., Warwick G. P.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1719—1724 (англ.)

Для сопоставления циттоксич. действия и физ. свойств *n*-$(ClCH_2CH_2)_2NC_6H_4N=NC_6H_5$ (I) сняты УФ-спектры (приведены $\lambda_{макс}$ и ε) ряда замещ. I. Для I с различными заместителями (CH_3, C_6H_5, галоиды, NO_2, COOH, SO_3H, CH_3O, $COCH_3$ и др.) (см. часть XVI, РЖХим, 1957, 865) в положениях 2′, 3′ или 4′ в спирте характерна широкая интенсивная полоса в области 390—430 *мμ*. NO_2- и CH_3CO-группы в положении 2′ и 3′ и особенно 4′ вызывают батохромный сдвиг. В УФ-спектре (приведены кривые) физиологич. активного 2′-COOH-I (Ia) (но не 3′ или 4′-COOH-I) в спирте имеется 2 максимума при 410—430 и 470—480 *мμ*; в $CHCl_3$ и 0,004 н. HCl в спирте 1 максимум при 465 *мμ*, в 0,004 н. NaOH в спирте 1 максимум при 395 *мμ*. На основании этих данных и ИК-спектров сделан вывод, что в Ia имеется равновесие между формой с водородной связью с β-атомом N, диссоциированной и недиссоциированной формами. В 0,5 н. HCl в спирте в УФ-спектре I имеются полосы при 530 *мμ* $[C_6H_5N^+H = NC_6H_4N(CH_2CH_2Cl)_2 \rightleftarrows C_6H_5NHN = C_6H_4 = N^+(CH_2CH_2Cl)_2]$ и 400 *мμ* (незаряженная форма) (ср. РЖХим, 1956, 54305). При этом электронодонорные заместители, усиливающие основность азогруппы, увеличивают содержание ионной формы; электроностягивающие заместители оказывают противоположный эффект, заместители в I в положении 2′ независимо от их полярности заметно уменьшают способность к присоединению протона, чем объясняется отсутствие полосы при 530 *мμ*. У 2-CH_3O-I обнаружен максимум при 480—490 *мμ*, что объясняется образованием стабильной формы за счет водородной связи с O-метоксигруппой. В случае 3-CH_3O-2′-COOH-I обнаружен дополнительный максимум при 310—315 *мμ*, что объясняется образованием равновесной ионной формы (положительный заряд на N в N_2-группе или в $=N^+(CH_2CH_2Cl)_2$-группе хиноидной формы).

Я. Комиссаров

17899. Арил-2-галогеналкиламины. Часть XVIII. Скорость восстановления замещенных 4-ди-(2-хлорэтил)-аминоазобензолов хлористым оловом, гидразином и системой ксантиноксидаза — ксантин. Росс, Уорик (Aryl-2-halogenoalkylamines. Part XVIII. The rates of reduction of substituted 4-di-(2-chloroethyl)-aminoazobenzenes by stannous chloride, hydrazine, and the xanthine oxidase — xanthine system. Ross W. C. J., Warwick G. P.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1724—1732 (англ.)

Для сопоставления биологич. и хим. свойств изучена сравнительная скорость восстановления азогруппы в $C_6H_5N=NC_6H_4N(CH_2CH_2Cl)_2$-*n* (I), его замещ. и близких к I азосоединениях (АС) в гомог. среде. Изучено действие избытка $SnCl_2$ в 0,5 н. HCl в 75%-ном спирте в атмосфере N_2, конц-ия АС во времени определялась спектрофотометрически (см. пред. реф.); приведены значения констант скорости мономолекулярной р-ции многих АС по сравнению с I. Влияние заместителей в I в положениях 3′ и 4′ подчиняется ур-нию Хамметта, ρ равно 1,59; электроностягивающие группы повышают скорость р-ции. Как и в других случаях влияние орто-заместителей к N_2-группе является аномальным. Приведены сравнительные результаты восстановления АС типа I действием NH_2NH_2 в нейтр. спирт. р-ре, а также в системе ксантин — оксидаза — ксантин в пирофосфатном буфере в анаэробных условиях. В последнем случае результаты отвечают гипотезе о том, что восстановление N_2-группы в АС соответствует ингибирующему влиянию АС на рост опухолей. В р-р 1 *г* 4-диметиламино-2′-нитроазобензола (II) в 10 *мл* NH_4OH (*d* 0,88) и 150 *мл* спирта пропускают H_2S, выход соответствующей окиси триазола (III) 0,85 *г*, т. пл. 165—167°. Аналогично из 2′-NO_2-I получен с колич. выходом моногидрат окиси 2-[*n*-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил]-бензтриазола, т. пл. 133—134° (из сп.). Восстановлением III в спирте $SnCl_2$ в HCl (к-те) получен соответствующий бензтриазол, т. пл. 137—138° (из петр. эф.). При восстановлении II спирт. р-ром Na_2S получен после хроматографирования на Al_2O_3 2′-амино-4-диметиламиноазобензол, т. пл. 105—106° (из водн. сп.). При аналогичной обработке 2′-нитро-I образуется 2-*n*-(тетрагидро-4-тиазинил)-фенилбензтриазол, т. пл. 194° (из бал.).

Я. Комиссаров

17900. Синтез и бактериостатическая активность замещенных мочевин. Бивер, Роман, Стоффел (The preparation and bacteriostatic activity of substituted ureas. Beaver David J., Roman Daniel P., Stoffel Paul J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1236—1245 (англ.)

В продолжение ранее начатой работы по исследованию зависимости бактериостатич. активности от строения (РЖХим, 1956, 12817) получены соединения общих ф-л RNHCONHR′ (I) [$RC_6H_4NHCONHC_6H_4R'$, (Ia), RNHCSNHR′ (II), $RC_6H_4NHCONR'R''$ (III), 3,4-$Cl_2C_6H_3NHCONRR'$ (IV), 3,4-$Cl_2C_6H_3NHCONHC_6H_4R$ (V), RC_6H_4NHCOR' (VI), RC_6H_4NHCSR' (VII), 3,4-$Cl_2C_6H_3$-NHCSNRR′ (VIII), 3,4-$Cl_2C_6H_3ZC_6H_4R$ (IX) (где Z — двухвалентный радикал). Метод А: 0,1 моля C_6H_5NCS в 50 *мл* эфира по каплям прибавляют к 0,1 моля 3,4-$Cl_2C_6H_3NH_2$ (X) в 50 *мл* эфира, спустя 2 часа осадок промывают эфиром и высушивают, получают V, R = H, выход 100%, т. пл. 217,2—217,7°. Разновидности метода А: р-ритель — гептановая фракция (метод А—1), C_6H_6 (А—2), ацетон (А—3), абс. спирт (А—4), без р-рителя (А—5), без р-рителя, 90°, 4 часа (А—6). Метод Б: 0,1 моля 3,4-$Cl_2C_6H_3NCS$ (XI) и 0,1 моля X в 75 *мл* абс. спирта кипятят 1 час, получают VIII, R = H, R′ = 3,4-$Cl_2C_6H_3$ (VIIIa), выход 94,5%, т. пл. 162,6—163,5° (из сп.). Метод В: в 0,1 моля C_6H_5NCS в 400 *мл* эфира при 20° пропускают сухой NH_3 до полного осаждения, выход III, R = R′ = R″ = H, 61,5%, т. пл. 148,5—149°. Метод Г: смесь 0,42 моля 2-нафтиламина и 0,2 моля $CO(NH_2)_2$ (XII) нагревают при 160° до удаления NH_3 (3 часа), плав растирают, экстрагируют кипящим спиртом, в остатке I, R = R′ = нафтил-2, выход 86,7%, т. пл. 305—306° (из лед. CH_3COOH). Метод Д: в р-р 0,6 моля $C_6H_{11}NH_2$ в 800 *мл* толуола при 100° пропускают $COCl_2$ до прекращения выделения осадка, из фильтрата выделяют I, R = R′ = C_6H_{11}, выход 30,2%, т. пл. 226—227° (из сп.). Получены I (перечисляются R, R′, метод, выход в %, т. пл. в °C): H, нафтил-2, В, 96,8, 212 (разл.); H, 4-$C_6H_5C_6H_4$, В, 97, 209 (разл.); нафтил-1, нафтил-1,2, 49,8, 295—296; нафтил-2, $CH_3O(CH_2)_3$, А, 80, 142,5—143; нафтил-1, C_6H_{11}, А, 100, 237—238; нафтил-2, дициклогексил, А, 99,3, 177,3—173,8—174,2; H, 4-C_2H_5O, А, 100, 188,2—188,8; H, 2-C_2H_5, клогексил, дициклогексил, Д, 36,5, 81—81,7, а также Ia: H, 2-CH_3O, А, 84,3, 146,2—146,8; H, 2-C_2H_5O, А, 94,4, 173,8—174,2; H, 4-C_2H_5O, А, 100, 188,2—188,8; H, 2-C_2H_5, А, 61,2, 184,9—185,5; H, 4-$(CH_3)_2N$, А, 94, 208—208,8; H, 4-$(C_2H_5)_2N$, А, 88,8, 178,7—179,3; H, 2-C_6H_5, А, 95,7, 173—173,6; H, 4-C_6H_5, А, 85,5, 240—241; H, 4-NH_2, А, 78,5, >400; H, 4-C_6H_5NH, А, 98,2, 212,8—213,8; H, 4-Cl, А, 95, 250—251; 2-CH_3O, 2,4-Cl_2, А, 99,5, 222,3—223; 4-CH_3O, 2,4-Cl_2, А, 58, 230—230,5; 2-C_2H_5O, 4-C_2H_5O, А, 65,2, 146,4—147; 4-C_2H_5O, 2-CH_3, А, 84, 202—202,4; 4-C_2H_5, 4-CH_3, А, 100, 220,4—221; 4-C_2H_5O, 4-$(CH_3)_2N$, А, 91,1, 211,8—212,2; 4-

C_2H_5O, $C_{12}H_{25}$, А—1, 100, —; 4-C_2H_5O, 2-C_6H_5, А, 95,8, 194,8—195,4; 2-C_6H_5, 4-C_6H_5NH, А, 86,8, 155,8—156,2; 2-C_6H_5, 2-C_6H_5, А, 74, 182,2—182,8; 4-C_6H_5, 4-C_6H_5, А, 76,5, 312 (разл.); 4-Cl, 4-Cl, А, 98, 315—319; 4-Cl, 2,4-Cl_2, А, 98, 253—253,8; 4-Cl, 2,5-Cl_2, А, 83, 261,5—262,5; 3-Cl, 3,4-Br_2 (**Iб**), А, 94, 208,5—209; 2,4-Cl_2, 2,4-Cl_2, А, 97,5, 261—263. Аналогично получены **II** (те же показатели): C_6H_{11}, C_6H_5, А—4, 91,5, 150,1—150,9; C_6H_{11}, $C_2H_5OC_6H_4$, Б, 74,5, 122,2—123; C_6H_{11}, 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, Б, 127—127,8; C_6H_{11}, нафтил-1, Б, 74,2, 141,8—142,5; C_6H_{11}, дициклогексил, Б, 49,2, 103,2—103,6; C_6H_5, 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, Б, 84,2, 154,4—154,8; C_6H_5, нафтил-2, Б, 83,6, 158,2—159; C_6H_5, дициклогексил, Б, 63,7, 86,5—87,3; C_6H_5, 4-$C_2H_5OC_6H_4$, А—4, 89,8, 133,9—134,3; 3,4-$Br_2C_6H_3$, 4-BrC_6H_4 (**IIа**), А—6, 47,5, 125—126,1. Для **III** перечисляются R, R′, R″, метод, выход в %, т. пл. в °C: H, H, $(CH_3)_2N(CH_2)_3$, А—5, 100, 69,5—70; H, H, $(CH_3)_2CHNH(CH_2)_3$, А—1, 58, 143,7—144,2; H, H, $CH_3O(CH_2)_3$, А—6, 100, 87,5—88,2; H, H, C_6H_{11}, А—6, 97,3, 186,3—187,1; H, H, нафтил-2, А-4, 73,3, 233—234; H, C_6H_{11}, C_6H_{11}, А, 79,4, 180,3—181,3; H, аллил, аллил, А—1, 100, 65,5—66; H, $C_6H_5NHCONH(CH_2)_3$, C_6H_5-$NHCONH(CH_2)_3$, А—5, 100, 132 (разл.); H, C_4H_9, C_4H_9, А—5, 98,6, 82,7—83; H, гептил, гептил, А, 76, —; H, 2-этилгептил, 2-этилгептил, А—6, 93,7, —; H, C_6H_5, C_6H_5, А—6, 86,8, 136—136,6; 2-CH_3, H, C_6H_{11}, А, 95,1, 196,1—196,5; 2-CH_3, C_6H_{11}, C_6H_{11}, А, 86, 142,2—142,8; 4-CH_3, H, C_6H_{11}, А, 100, 205,2—205,8; 4-CH_3, C_6H_{11}, C_6H_{11}, А, 91,5, 173,4—173,7; 2-CH_3O, C_6H_{11}, C_6H_{11}, А, 100, 155,3—156; 2-C_2H_5O, H, $CH_3O(CH_2)_3$, А—5, 78, 86,6—87,2; 2-C_2H_5O, H, нафтил-2, А, 71, 177,5—178,2; 2-C_2H_5O, C_6H_{11}, C_6H_{11}, А, 65,2, 99,8—100,4; 4-C_2H_5O, H, C_2H_5, А, 85,3, 151,9—152,4; 4-C_2H_5, H, нафтил-1, А, 97,6, 238—239; 4-C_2H_5O, H, нафтил-2, А, 99,3, 237,4—238; 4-C_2H_5O, H, C_6H_{11}, А, 95,6, 182,6—183; 4-C_2H_5O, C_6H_{11}, C_6H_{11}, А, 91,8, 149,6—150,2; $C_{12}H_{25}$, C_6H_{11}, C_6H_{11}, А—1, 100, —; 4-$(CH_3)_2N$, нафтил-1, H, А, 96, 227,5—228,5; 4-$(CH_3)_2N$, нафтил-2, H, А, 91,3, 252—253; 2-C_6H_5, H, C_2H_5, А, 88, 114,1—115,2; 2-C_6H_5, H, $(CH_3)_2N(CH_2)_3$, А—5, 100, 76,4—77; 2-C_6H_5, C_6H_{11}, C_6H_{11}, А, 100, 110—110,7; 4-Cl, CHO, 2,4-$Cl_2C_6H_3$, А—6, 85,3, 118,5—119,1; 4-Cl, CHO, 3,4-$Cl_2C_6H_3$ (ДХФ — радикал) (**IIIа**), А—6, 63, 122,5—123,5; 4-Cl, аллил, ДХФ (**IIIб**), А—1, 87,2, 151,2—152; 2-CH_3O, CHO, 2,5-$Cl_2C_6H_3$, А—6, 71, 152,5—153. Для **IV** даны R, R′, метод, выход в %, т. пл. в °C: H, H, В, 93,7, 155,6—156,3; H, C_2H_5, А, 100, 179,5—180,1; H, *трет*-октил, А, 100, 145,8—146,6; H, C_6H_{11}, А, 100, 188—188,7; H, нафтил-1, А, 97, 265—266; H, нафтил-2, А, 97,2, 267—268; H, $CH_2CHOHCH_3$, А, 100, 152—152,8; H, $(CH_2)_3OH$ (**IVа**), А, 98,8, 126,5—128; H, тетрагидрофурфурил, А, 100, 144,1—144,9; C_2H_5, 4-ClC_6H_4 (**IVб**), А, 77, 116—116,8; аллил, аллил, А—1, 100, 62,5—63,5; аллил, $CH(CH_3)_2$, А, 93,4, 84—84,5; CH_2CH_2OH, CH_2CH_2OH, А, 65, 156,8—157,6; $CH_2CCl{=}CH_2$, $CH_2CCl{=}CH_2$, А, 100, 100,7—101,4; $CH_2CCl{=}CH_2$, $CH(CH_3)_2$, А, 100, 84,7—85,2; $CH_2CCl{=}CH_2$, $C(CH_3)_3$, А, 100, 93,9—95; $CH_2CH{=}CHCl$, $CH_2CH{=}CHCl$, А, 100, 156—156,6; $CH_2CCl{=}CH_2$, $(CH_2)_3OCH_3$, А — 1, 100, —; $CH_2CCl{=}CH_2$, C_6H_5, А — 6, 92,9, 118,7—119,4; H, $CH_2CCl{=}CHCl$ (**IVв**), А, 61,2, 105,1—105,9; C_4H_9, C_6H_5, А, 96,5, 98,5—99,4; CH_2CH_2CN, C_6H_5, А, 89,3, 114,7—115,5; $CH(CH_3)_2$, $CH_2C{\equiv}CH$, А, 71,1 84,4—85,1; C_6H_5, C_6H_5, А, 39,5, 148,3—149,1; C_6H_{11}, C_6H_{11}, А, 98, 177,6—178,4; C_6H_{11}, $CH_2CH{=}CClCH_3$ (**IVг**), А, 88,7, 160,4—160,8; $CH_2CH{=}CH_2$, 4-$C_2H_5OC_6H_4$ (**IVд**), 100, —; $CH_2CH{=}CH_2$, ДХФ (**IVе**), А — 1, 87,3, 116,8—117,5; $CH_2C{\equiv}CH$, ДХФ, А, 69, 145,2—146; C_4H_9, C_6H_5, А, 96,5, 98,5—99,4; H, тиазолил-2, А — 3, 99, 225 (разл.). Для **V** приводятся R, метод, выход в %, т. пл. в °C: 4-CH_3, А, 100, 258—259; 2-CH_3O, А, 95,2, 173,8—174,3; 4-CH_3O (**Vа**), А, 93,5, 233,1—234; $(CH_3)_2N$, А, 95, 229,6—230,4; 4-NH_2, А — 2, 96, >360; $C_{12}H_{25}$, А — 6, 98, —; 2-C_6H_5, А, 91,6, 183,3—184,1; 4-C_6H_5, А, 84,5, 233—234; 2-Cl, H, 87, 220—220,6; 3-Cl (**Vб**), А, 91,5, 210,7—211,3; 4-Cl (**Vв**), А, 88, 255,2—256; 2,4-Cl_2, А, 97,3, 238,5—239,2; 2,5-Cl_2, А, 94,2, 242,2—242,6; 3,4-Cl_2 (**Vг**), А, 100, 281—282; 3,4,5-Cl_3 (**Vд**), А, 100, 308—310; 3-Cl-4-HO, А, 95,4, 237,4—238; 3,5-Cl_2-4-HO, А, 92,4, 272—273; 3-Br (**Vе**), А, 100, 208,5—209,2; 4-C_6H_5NH, А, 100, 208,8—209,5; 4-HO, А — 2, 82,5, 213,8—214,5; 4-NO_2, А, 95,3, 294—295; 4-H_2NO_2SNH (**Vж**), А — 3, 83,6, 258,5—259,5; 4-тиазолсульфамил-2, А — 3, 82,8, 271—272; 4-пиридинсульфамил-2, А — 3, 79, 290 (разл.). Для **VI** даны R, R′, метод, выход в %, т. пл. в °C: H, морфолинил-4 (МФ-радикал), А, 74,5, 159,3—160; H, 2-метилпиперидил-1, А, 94,5, 115,4—116; H, 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолил-1, А, 71, 125,5—126,2; H, 1,2-дигидро-6-этокси-2,2,4-триметилхинолил-1, А, 94, 146,6—147; H, 1,2-дигидро-6-фенил-2,2,4-триметилхинолил-1, А, 40,5, 148—149,1; 4-CH_3O, МФ, А — 1, 95,7, 124,5—125; 2-Cl, МФ, А — 1, 93,8, 132,2—132,8; 3-Cl, МФ, А — 1, 98,3, 129,7—130,3; 4-Cl, МФ, А — 1, 91,4, 200,8—201,4; 3,4-Cl_2, МФ (**VIа**), А, 90, 157,1—157,8; 3,4-Cl_2, пиперидил-1, А, 100, 175—175,8; 3,4-Cl_2, 2-метилпиперидил-1, А — 1, 97,5, 171,4—171,9; 3,4-Cl_2, 3-метилпиперидил-1, А, 56,5, 115,7—116,7; 3,4-Cl_2, 4-метилпиперидил-1, А — 1, 92,5, 144—144,8; 3,4-Cl_2, пирролидил-1, А, 97,8, 176,8—177,4; 3,4-Cl_2, пирролидил-1-он-2, А, 89,3, 151,8—152,7; 3,4-Cl_2, пирролидил-1-тион-2 (**VIб**), А — 3, 90,5, 171,9—172,8; 3,4-Cl_2, 3-метилпиразинил-1-он-5 (**VIв**), А — 3, 62,3, 228—229; 3,4-Cl_2, 2,4,6-триметилпиперидил-1 (**VIг**), А, 85,5, 135,3—136,1; 3,4-Cl_2, декагидрохинолил-1, А, 99,7, 160,5—161,4; 3,4-Cl_2, декагидроизохинолил-2, А, 90,4, 144—145; 3,4-Cl_2, 1,2-дигидро-6-этокси-2,2,4-триметилхинолил-1 (**VIд**), А, 54, 139,3—140,2. Для **VII** приводятся те же показатели: H, МФ, Б, 72,6, 132,6—133,4; 3,4-Cl_2, МФ, Б, 96,8, 197,5—198,1; 3,4-Cl_2, пирролидил-1-тион-2 А — 6, 52,6, 126,7—127,2. Те же показатели даны для **VIII**: H, $HO(CH_2)_3$, А — 1, 99, 34—35; H, 4-ClC_6H_4 (**VIIIб**), Б, 82, 154,2—154,9; H, 3-ClC_6H_4 (**VIIIв**), Б, 75,5, 119,5—120,5; H, C_6H_5, Б, 99, 136,1—137; H, 3-BrC_6H_4 (**VIIIг**), А — 6, 74,6, 107,5—108,3; H, тенил-2 (**VIIIд**), А, 99, 153,2—154,1, $CH(CH_3)_2$, аллил, А — 1, 93,4, 80,8—81,6; $CH(CH_3)_2$, $CH_2C{\equiv}CH$ (**VIIIе**), А — 1, 88,7, 77,2—77,8. Для **IX** приводятся Z, R (исходные в-ва и условия р-ции), выход в %, т. пл. в °C: CONH, 3,4-Cl_2 (**IXа**) (из 0,1 моля **X** в 75 *мл* NC_5H_5 и 0,1 моля 3,4-$Cl_2C_6H_3COCl$ (**XIII**), 60°, 2 часа), 86, 232,6—233,3 (из ацетона); CONH, 4-Cl (**IXб**) (из **XIII** и 4-$ClC_6H_4NH_2$ (**XIV**) аналогично **IXа**), 80, 167,3—168,1 (из сп.); CSNH, 4-Cl (из 0,03 моля 3,4-$Cl_2C_6H_3CONC_6H_4Cl$-4 в 70 *мл* NC_5H_5 и 0,03 моля P_2S_5, кипячение 4 часа), 77, 144,5—145,3 (из сп.); CH_2NH, 4-Cl (из 0,33 моля 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2Cl$, 0,33 моля **XIV**, 0,33 моля $NaHCO_3$ и 400 *мл* воды, кипячение 72 часа), 18,5, 169—169,5 (из гептана); $NHCH_2$, 4-Cl (из 0,3 моля **X** и 0,15 моля 4-$ClC_6H_4CH_2Cl$, 95—100°, 76 час.), 18, 122,3—123,1 (из гептана); NHCO, 4-Cl (аналогично **IXа**, из **X** и 4-ClC_6H_4COCl), 73,3, 176,6—177,4; N=CH, 3,4-Cl_2 (**IXв**) (из 0,05 моля 3,4-$Cl_2C_6H_3CHO$ (**XV**) и 0,05 моля **X** в 250 *мл* спирта, кипячение 4 часа), 86,5, 132,3—133; NH=CH, 4-Cl (аналогично **IXв** из 4-ClC_6H_4CHO и **X**), 81, 103,7—104,4 (из сп.); $NHCH_2CO$, 4-Cl (кипячение 0,1 моля **X** и 0,1 моля 4-ClC_6H_4CO-CH_2Br, 6 час.), 80, 182,5—183,7 (из ацетона); $CH_2(CO$-$NH)_2$, 3,4-Cl_2 (из 0,2 моля **X** и 0,4 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$, кипячение 18 час.), 28,7, 227,8—228,6; $CO(CH{=}CH)_2$, 3,4-Cl_2, (из 0,2 моля **XV** и 0,1 моля ацетона в 150 *мл* спирта при 30° и прибавлением 2 *мл* 50%-ного NaOH), 59,3, 202,1—202,8 (из бзл.); NHCOCONH, 3,4-Cl_2 (из 0,2 моля **X** и 0,1 моля $(COOC_2H_5)_2$, 16 час., 160°), 27,3, 228,2—229,1 (из сп.); NHC(=NH)NH, 3,4-Cl_2 (из 0,1 моля BrCN в 40 *мл* спирта и 0,2 моля **X** в 50 *мл* спирта при 60°, с последующим кипячением 10 мин. с 250 *мл* 10%-ной HCl, затем 4 часа с 300 *мл* 10%-ного NaOH), 74, 181,1—182 (из толуола); NHCOCH=CHCONH, 3,4-Cl_2 (из 0,2 моля **X** и 0,05 моля ClCOCH=CHCOCl в эфире, 2 часа, затем обработка 300 *мл* 10%-ным NaOH 1 час

при 80°), 85, 227—229; $(NHCOOCH_2)_2$, 3,4-Cl_2 (**IXг**) (из 0,05 моля 3,4-$Cl_2C_6H_3NCO$ (**XVI**) и 0,025 моля $HOCH_2$-CH_2OH, 90°, 16 час.), 79,3, 217,3—218 (из сп.); $(CH_2)_4$-$(NHCONH)_2$, 3,4-Cl_2 (по методу А из **XVI** и $H_2N(CH_2)_4$-NH_2), 100, 197,2—198,2; *о*-$C_6H_4(CONH)_2$, 3,4-Cl_2 (из 0,05 моля *о*-$C_6H_4(COCl)_2$ и 0,1 моля **X** в 75 *мл* C_5H_5, 75° 3 часа), 71,8, 256—257 (из ацетона); *п*-$C_6H_4(NHCONH)_2$, 3,4-Cl_2 (метод А, из **XVI** и *п*-$C_6H_4(NH_2)_2$), 94,3, >360; $NHCONHCH_2$, 3,4-Cl_2, —, 90, 194,7—195,8; $CH_2NHCONH$, 4-Cl, —, 88,8, 213,2—213,7; *п*-$C_6H_4(OCONH)_2$, 3,4-Cl_2 (из **XVI** и *п*-$C_6H_4(OH)_2$ аналогично **IXг**), 84,5, 279—280 (из сп.); $SO(NH_2)$, 3,4-Cl_2 (из 0,4 моля **X** в 600 *мл* эфира и 0,1 моля $SOCl_2$), 70,6, 49,5—50,2 (из гептана); $S(CH_2$-$CH_2OCONH)_2$, 3,4-Cl_2 (из **XVI** и $S(CH_2CH_2OH)_2$ аналогично **IXг**), 87,3, 141,4—142,5 (из сп.); $CO(NHCO)_2$, 3,4-Cl_2 (метод Г, из **XIII** и **XII**), 70, 199,6—200,4 (из сп.); NHCSNHNHCSNH, 3,4-Cl_2 [метод А, из **XI** и 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ (**XVII**)], 89,9, 169 (разл.); NHCO-NHNHCONH, 3,4-Cl_2 (**IXд**) (метод А, из **XVI** и **XVII**), 88,8, 233—234; NHCONHNH, H (метод А, из **XVI** и $C_6H_5NHNH_2$), 97,8, 172,2—173,1 (из сп.); $(CH_2)_4(OCO$-$NH)_2$, 3,4-Cl_2 (из 0,1 моля **XVI** и 0,05 моля $(CH_2)_4(OH)_2$), 86, 170,9—171,8 (из ацетона); $CCl_3CH=$, 3,4-Cl_2 (из 0,1 моля **X** и 0,05 моля CCl_3CHO в 50 *мл* C_6H_6, кипячение 3 часа), 74,9, 101,3—102,1 (из гептана); NHCH=N, 3,4-Cl_2 (из 0,1 моля **X** и 0,05 моля $HC(COOC_2H_5)_3$ в 250 *мл* спирта, кипячение 6 час.), 73, 158,3—159,1; NHCOO, 4-Cl (**IXе**) (из 0,05 моля **XVI** и 0,05 моля 4-ClC_6H_4OH), 90°, 16 час., 88,8, 149,5—150,7 (из сп.); NHCOO, 3,4-Cl_2 (**IXж**) (аналогично **IXе**, из **XI** и 3,4-Cl_2-C_6H_3OH), 91,5, 148,1—149,1 (из сп.). 0,2 моля **X** и 0,4 моля 95%-ной HCOOH кипятят 6 час., получают 3,4-$Cl_2C_6H_3NHCHO$. К 1 молю **X** при 75—80° прибавляют 0,5 моля $CH \equiv CCH_2Br$, нагревают при 85° 3 часа, выделяют 3,4-$Cl_2C_6H_3NHCH_2C \equiv CH$, т. кип. 152,7—153,4°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5991. Аналогично из $CH_2=CHCH_2Cl$ (18 час., 80—85°) получают 3,4-$Cl_2C_6H_3NHCH_2CH=CH_2$, т. кип. 159—161°/7,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5895. Из **X** и $COCl_2$ в $CH_3COOC_2H_5$ получают **XVI**, выход 90,5%, т. кип. 116,7—118,5°/10,5 *мм*, т. пл. 40—41°. Из **X** и $CSCl_2$ получают **XI**, выход 95,1%, т. кип. 134,8—135,9°/7 *мм*. 3,4-$Br_2C_6H_3NCS$ получают с выходом 86,5%. Синтезированные в-ва оказались активными против *Micrococcus pyogenes* var. *aureus:* **Vб, Vв** — в разбавлении 1 : 30 млн., **IIIа, Vг, Vд, VIIIб, VIIIв, IXж** — 1 : 10 млн., **Iб, IIа, IIIб, IVб, IVв, IVд, IVе, Vе, VIб, VIIIг, VIIIд, IXд** — 1 : 1 млн., **IVа, IVг, Vа, Vж, VIа, VIв, VIг, VIд, VIIIа, VIIIе, IXб** — 1 : 100 000, активность остальных проявляется в разбавлении **⩽ 1 : 100 000.** В. Скородумов

17901. **О некоторых диарильных производных *п*-окситиофенола. Аркория, Пассерини** (Su alcuni diarilderivati del *p*-ossitiofenolo. Arcoria Antonino, Passerini Riccardo), Ricerca scient., 1957, **27**, № 7, 2106—2108 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

При поисках промежуточных продуктов для красителей и лекарственных в-в синтезированы $RC_6H_4SC_6$-$H_4OC_6H_4R$ (**I**) и $RC_6H_4SO_2C_6H_4OC_6H_4R$ (**II**), где все заместители находятся в пара-положении, R = NO_2, NH_2 или $NHCOCH_3$. 4-HOC_6H_4SH (**III**) получают по ранее описанному методу (Miller, Read, J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 1224), т. кип. 144—146°/20 *мм* и 103°/2,5 *мм*. Смешивают 12,6 *г* **III**, 11,4 *г* KOH в 20 *мл* спирта, 63,2 *г* 4-$ClC_6H_4NO_2$ и 0,2 *г* Cu-бронзы, удаляют спирт и нагревают ~2,5 часа при 210—230°, остаток после перегонки с водяным паром экстрагируют диоксаном или $C_6H_5NO_2$, получают **I**, R = NO_2 (**Iа**), т. пл. 199—200° (из диоксана). К 5 *г* **Iа** в 40 *мл* лед. CH_3COOH при кипении за 40—50 мин. прибавляют 20 *мл* 36%-ной H_2O_2, выделяется **II**, R = NO_2 (**IIа**), т. пл. 192—193° (из лед. CH_3COOH). 10 *г* **Iа** восстанавливают 20 *г* металлич. Sn в 70 *мл* конц. HCl, выделившейся осадок растворяют в кипящей воде; к фильтрату прибавляют 40%-ный NaOH, из осадка, высушенного при 80°, горячим C_6H_6 экстрагируют **I**, R = NH_2 (**Iб**), т. пл. 125—126° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 265° (разл.); пикрат, т. пл. 205° (из сп.). Из 5 *г* **Iб** и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают **I**, R = CH_3-CONH, т. пл. 217—218° (из сп.). Восстановлением **IIа** (Sn, HCl) получают **II**, R = NH_2, т. пл. 153—154°.

В. Скородумов

17902. **Стереоизомерные сульфамиды. Рацемический и левовращающий N_1-этилметилацетилсульфаниламид. Самдаль, Паульсен** (Sulfamides stéréoisométriques: N_1-éthylméthylacétylsulfanilamides racémique et lévogyre. Samdahl Bjarne, Paulsen Arnfinn), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 12, 1017—1018 (франц.)

Карбоксилированием $(C_2H_5)(CH_3)CHMgCl$ получена *d,l*-$(C_2H_5)(CH_3)CHCOOH$, из которой выделена через бруциновую соль *l*-форма, $[\alpha]^{20}D$ —16,65°; хлорангидриды обеих к-т конденсированы с N-ацетилсульфаниламидом в *d,l*-[т. пл. 167—168° (исп.)] и *l*-[т. пл. 167—168° (испр.), $[\alpha]^{20}D$ —2,7° (*c* 3,66; сп.)]-N-этилметилацетилсульфаниламиды, не отличающиеся своими биологич. свойствами.

Д. Витковский

17903. **Новые сульфонамиды, производные *п*-сульфонамидоацетофенона. Вольф** (Nowe sulfonamidy, pochodne *p*-sulfonamidoacetofenonu. Wolf Jerzy), Roczn. chem., 1956, **30**, № 4, 1299—1300 (польск.; рез. англ.)

Получены производные *п*-сульфонамидоацетофенона: *п*-сульфонамидо-ω-ацетиламиноацетофенон, т. пл. 197—198°; *п*-сульфонамидо-ω-дихлорацетиламиноацетофенон, т. пл. 156—159°; 2-амино-4-(*п*-сульфонамидофенил)-тиазол, т. пл. 266; *п*-сульфонамидо-ω-цианацетофенон, т. пл. 160—164°; этиловый эфир *п*-сульфонамидобензоилуксусной к-ты, т. пл. 132—134°; *п*-ацетилсульфонамидоацетофенон, т. пл. 159—160°; *п*-ацетилсульфонамидо- ω- ацетиламиноацетофенон, т. пл. 208—210°; *п*-метилсульфонамидоацетофенон, т. пл. 103—105°; *п*-метилсульфонамидо-ω-ацетиламиноацетофенон, т. пл. 190—191°; *п*-диметилсульфонамидоацетофенон, т. пл. 101—103°; *п*-диметилсульфонамидо-ω-ацетиламиноацетофенон, т. пл. 164—167°; *п*-диметилсульфонамидо- α- ацетиламино- β- оксиметиленпропиофенон, т. пл. 196—198°.

W. Lewenstein

17904. **Действие хлорангидридов неорганических кислот на арилсульфокислоты. Общий метод получения ангидридов реакцией арилсульфокислот с P_2O_5. Лукашевич В. О.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 5, 1025—1028

Под действием PCl_5 на RSO_3H (**I**) образуется, как правило, смесь $(RSO_2)_2O$ (**II**) и RSO_2Cl (**III**); в случае RSO_3Na (**IV**) получается **III** и небольшое кол-во **II**; разделение смесей **II** и **III** производят экстракцией **III** эфиром или лед. CH_3COOH, в которых **II** почти не растворимы. $POCl_3$ с **I** или **IV** реагирует значительно медленнее; при этом с **IV** образуются исключительно **III**, а с **I** — смесь **II** и **III**. Кипящий PCl_3 очень медленно взаимодействует с **IV**, причем преимущественно образуется **II**. Предлагается общий метод получения **II** действием P_2O_5 на **I**. К 0,02 моля **I** (содержащей 1 или 2 молекулы воды) в 15—25 *мл* безводн. $CHCl_3$ постепенно прибавляют 6—10 *г* P_2O_5, кипятят до получения бесцветного р-ра, легко растворимые **II** извлекают $CHCl_3$, удаляют р-ритель в вакууме, остаток **II** промывают лед. CH_3COOH и эфиром; в остальных случаях реакционную массу выливают в воду со льдом. Приводятся R, выход **II** в %, т. пл. в °С: C_6H_5, 80, 90—92; 4-ClC_6H_4, 85,5, ~ 150; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 90, 118—119; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 86, 190—195; 4-BrC_6H_4, 88, 170—180; 3,4-$Br_2C_6H_3$, 84, 163; 2,4-$Br_2C_6H_3$, 89, 225—230; 3-$NO_2C_6H_4$, 80, ~ 160; 4-$CH_3C_6H_4$, 90, 125—130; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 86, 137—140; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 93, 153—156; 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 90,

126—128; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, 88, ~ 225; нафтил-1, 84,5, ~ 210; нафтил-2, 82, 185—190; антрахинонил-1, 56, 245—250; антрахинонил-2, 40, ~ 250. В. Скородумов

17905. Взаимодействие диазосоединений с сульфаминовой кислотой и ее производными. V. О реакциях диазосоединений с N-фенилсульфаминовой кислотой. Завельский Д. З., Лишневская Л. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1330—1339

Реакция ArN_2Cl (I) с $C_6H_5HNSO_3Na$ (II) при pH 4—7 приводит к $C_6H_5N(SO_3Na)N{=}NAr$, которые при действии воды легко отщепляют $NaHSO_4$, превращаясь в $ArN{=}NNHC_6H_5$ (III). Побочно образуются $ArN{=}NC_6H_4$-$NHSO_3Na$-4 (IV). К 0,033 моля II в 50 *мл* воды и 45 *мл* конц. ацетатного буфера с pH 6 (охлаждают до —3°) прибавляют при размешивании холодный р-р 0,03 моля I ($Ar = 4$-$O_2NC_6H_4$), приготовленный диазотированием смеси 0,01 моля 4-$O_2NC_6H_4NH_2$, 0,03—0,05 моля 5 н. HCl и 7 *г* льда 2,1 *мл* 5 н. $NaNO_2$, прибавляя р-р $NaHCO_3$ для поддержания pH 6. Осадок (11,2 *г*) 2 раза извлекают водой (85°) и нерастворившийся остаток (6,7 *г*) кристаллизуют последовательно из спирта, лигроина и C_6H_6, получают III ($Ar = 4$-$O_2NC_6H_4$) (IIIa), т. пл. 147°. Из водн. вытяжки охлаждением выделяют 0,31 *г* IV ($Ar = 4$-$O_2NC_6H_4$) (IVa); при нагревании подкисленного водн. р-ра IVa до 80—85° образуется 4,4'-$O_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4NH_2$ (V). Аналогично получают: III ($Ar = 2$-Cl-4-$O_2NC_6H_3$) (IIIб), т. пл. 119,5—120° (из бзн.), III ($Ar = 2,5$-$Cl_2C_6H_3$) (IIIв), т. пл. 85—86° (из петр. эф. и сп.), IV ($Ar = 2$-Cl-4-$O_2NC_6H_3$) (IVб) и IV ($Ar = 2,5$-$Cl_2C_6H_3$). Из IVб указанным выше способом получен 4-амино-2-хлор-4-нитроазобензол (VI), т. пл. 179—181° (из сп.-бал.). Строение IIIа,б,в, V и VI подтверждено синтезом. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 63490. А. Травин

17906. Взаимодействие 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 с аминами. Ванаг Г. Я., Арен А. К., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1358—1362

Конденсацией 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 (I) с вторичными аминами синтезированы соединения общей ф-лы $RN(R')_2$, где R = 2-фенилиндандион-1,3-ил-2 (II), соли которых легко гидролизуются в водн. р-ре. Взаимодействием I с третичными аминами получены четвертичные аммониевые соли. Некоторые из полученных соединений обладают спазмолитич. действием. В эфирный р-р 15 *г* I пропускают газообразный $(CH_3)_2NH$ до прекращения выделения осадка, нагревают для завершения р-ции, отгоняют половину эфира, фильтруют и из фильтрата выделяют II ($R' = CH_3$), выход 84%, т. пл. 104—105° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 173—174° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 201—202° (из сп.). Аналогично синтезированы II ($R' = C_2H_5$), выход 84%, т. пл. 116—117°; хлоргидрат, т. пл. 170—173° (чувствителен к влаге воздуха и к свету); пикрат, т. пл. 188—189° (из сп.), и II ($N(R')_2$ = N-пиперидино), выход 79,5%, т. пл. 138° (из сп.). К р-ру 5 *г* I в 30—40 *мл* безводн. диоксана постепенно приливают р-р 3 *г* гидрата пиперазина в диоксане, на следующий день отделяют выпавший осадок N,N'-*бис*-(2-фенилиндандион-1,3-ил-2)-пиперазина, фильтрат разбавляют водой и получают дополнительное кол-во того же в-ва, общий выход 96,6%, не плавится до 275° (из $C_6H_5CH_2OH$); хлоргидрат очень гигроскопичен. Р-р 5 *г* I в абс. эфире насыщают $(CH_3)_3N$ и через 2 дня отделяют бромистый триметил-(2-фенилиндандион-1,3-ил-2)-аммоний, выход 64%, т. пл. 123° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 200—201°. Аналогично, но с применением нагревания, синтезируют бромистый (2-фенилиндандион-1,3-ил-2)-пиридиний, выход 89,7%, т. пл. 160—162° (из хлф.-сп.), и бромистый (2-фенилиндандион-1,3-ил-2)-изохинолиний, выход 13,5 *г* (из 10 *г* I), т. пл. 175—176°; пикрат, т. пл. 208—209° (из сп.). При сливании горячих спирт. р-ров 1 *г* I и 0,5 *г* уротропина выделена соответствующая четвертичная соль. Г. Бра[illegible]

17907. Синтез амфифлуорохинона. Неницеску, Аврам (Sinteza amfi — fluorochinonei. Nenițescu Costin D., Avram Margareta), Studii și cercetări de chim., 1956, 4, № 1-2, 57—63 (рум.; рез. русск., франц.)

Получен амфифлуорохинон (флуорохинон-2,7) (I) по схеме: 2,7-диоксифлуоренон (II) → 2,7-диоксифлуорен (III) → I. 0,033 моля II и 50 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ (85%-ный) нагревают 8 час. при 130—140°, получают III, выход 76%, т. пл. 233° (из CH_3OH); диацетильное производное, т. пл. 164,5°; диметиловый эфир (получен действием $(CH_3)_2SO_4$), т. пл. 169°. К р-ру 0,01 моля III в 250 *мл* абс. эфира добавляют 10 *г* свежеосажденной Ag_2O и 8 *г* безводн. Na_2SO_4, взбалтывают 15—20 мин., быстро фильтруют, упаривают при ~ 20° в токе сухого воздуха до 0,5 объема, получают I, выход 0,1 *г*, т. пл. 165—167° (разл.), неустойчив при хранении. При смешении эквимолярных кол-в I и III получают хингидрон, т. пл. 235° (разл.), при 195° обесцвечивается. При действии $Na_2S_2O_6$ на водно-спиртовую суспензию I получают III. И. Амбруш

17908. Алкилирование нафталина нормальными спиртами в присутствии BF_3. Ромадан И. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1833—1835

Изучено алкилирование нафталина (I) *н*-спиртами в присутствии BF_3. Показано, что алкилирующим агентом является мол. соединение $2ROH \cdot BF_3$ (II). Спирт насыщают BF_3 при 0° и 1,5 моля полученного II прибавляют по каплям к нагретому до 165° I; через 4—6 час. при 165—170° отгоняют с водяным паром I и перегонкой в вакууме выделяют алкилнафталин (III). Получены следующие III (приведен алкильный заместитель, выход в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. заст. в °C): 1-*н*-C_3H_7, 42, 273, 67,3/0,2 *мм*, 1,5919, 0,9903, —1[illegible]; 2-*н*-C_3H_7, 40, 274,7, 82,2/0,57 *мм*, 1,5874, 0,9773, —4; 1,4-ди-*н*-C_3H_7, 18, 282, 102,5/0,8 *мм*, 1,5723, 0,9501, —; 1-*н*-C_4H_9, 44, 289, 84,5/0,1 *мм*, 1,5809, 0,9773, —24; 2-*н*-C_4H_9, 35, 292, 89,3/0,1 *мм*, 1,5778, 0,9651, —6; 1,4-ди-*н*-C_4H_9, 21, 321, 107/0,1 *мм*, 1,5557, 0,9419, —29; 1-*н*-C_5H_{11}, —, 304, 87,1/0,2 *мм*, 1,5731, 0,9668, —; 2-*н*-C_5H_{11}, —, 308, 99,9/0,2 *мм*, 1,5704, 0,9571, —; 1-*н*-C_6H_{13}, 42, 320, 104,7/0,1 *мм*, 1,5650, 0,9576, —21°; 2-*н*-C_6H_{13}, 18, 323, 108,5/0,1 *мм*, 1,5622, 0,9491, —7; 1,4-ди-*н*-C_6H_{13}, 40, 347, 155/2,0 *мм*, 1,5391, 0,9207, —27. Т. Краснова

17909. Синтез арилидов 2,3-оксинафтойной кислоты, содержащих сульфонамидные связи. Беркман Я. П., Ромашкин М. П., Научн. зап. Львовск. политехн. ин-т, 1956, вып. 22, 85—93

Разработан метод синтеза азосоставляющих 3-RCO-$NHC_6H_4SO_2(NHC_6H_4SO_2)_n$ $NHC_6H_4SO_3H$-*n* (I) (R = 2-оксинафтил) (здесь и далее заместители в бензольных ядрах, за исключением кольца, связанного с SO_3H-группой, в мета-положениях) конденсацией 2,3-оксинафтойной к-ты (II) с $NH_2C_6H_4SO_2(NHC_6H_4SO_2)_n$ NHC_6H_4-SO_3H-*n* (III) (см. Беркман Я. П., Гординский Б. Ю., Укр. хим. ж., 1952, 18, 169—178). В 100 *мл* C_5H_5N растворяют при нагревании по 0,05 моля II и III ($n = 0$), добавляют за 1 час при 55—60° 4 *г* PCl_3, выдерживают 10 час. при 100°, охлаждают, выливают в 1 *л* воды, подкисляют HCl (к-той) на конго, переосаждают из 2 н. NaOH 15 *мл* конц. HCl в 800 *мл* воды, растворяют в 2 н. NaOH, добавляют 55 *мл* 10%-ного р-ра $BaCl_2$, подкисляют CH_3COOH, получена Ba-соль I ($n = 0$), выход 85,5%. Аналогично из II и III ($n = 1$) (13 час. при 100°) или III ($n = 2$ и 3) (14 час. при 100°) получены Ba-соли I ($n = 1$, 2 и 3), выход в процентах соответственно 83, 83,6 и 84,2. Ba-соли I в 2 последних случаях при перекристаллизации осмолялись и очищались переосаждением. Т. Амбруш

17910. О взаимодействии 9,10-дигалоидантрацена с арилсульфамидами. Кретов А. Е., Ровинский М. С., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 8, 2174—2177

Взаимодействие 9,10-дибромантрацена (I) с арилсульфамидами SRO_2NH_2 (**IIа — в**, где здесь и далее **а** $R = C_6H_5$, **б** $R = n\text{-}C_6H_4CH_3$, **в** $R = \beta\text{-}C_{10}H_7$) в $C_6H_5CH_2OH$ (III) сопровождается окислительно-восстановительной р-цией и образованием бензильного производного арилсульфамидов $C_6H_5CH_2NHSO_2R$ (**IVа — в**). К р-ру 0,05 *г-атома* Na в 150 *мл* III прибавляют 0,048 моля **IIа** и 0,016 моля I и после 9 час. кипячения выделяют **IVа**, выход 5,9 *г*, т. пл. 83—84° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получены из I и IIб 7,5 *г* **IVб**, т. пл. 113—114° (из бзл.-петр. эф.); из I и IIв 9,4 *г* **IVв**, т. пл. 120—121°. 75 *мл* III, 0,6 *г* Na, 5 *г* IIв и 2,7 *г* I кипятят 9 час. и выделяют 2,4-динитрофенилгидразон бензальдегида, выход 90%, т. пл. 236—237°. Т. Краснова

17911. Конденсация эфиров фенолов с муравьиным альдегидом. Сообщение IV. 2,3,6,7-тетраметоксиантрацен и 2,3,6,7-тетраметокси-9,10-дигидроантрацен. Казинови, Оливерио. Сообщение V. Конденсация диэтилпирокатехина с формальдегидом. Арколео, Гарофано (Condensazione di eteri fenolici con aldeide formica.— Nota IV. 2,3,6,7-tetrametossi-antracene e 2,3,6,7-tetrametossi-9,10-diidroantracene. Casinovi Carlo, Oliverio Aleardo. Nota V. Condensazione della dietilpirocatechina con aldeide formica. Arcoleo Antonino, Garofano Torquato), Ann. chimica, 1956, **46**, № 11, 929—933; 934—946 (итал.)

IV. Синтезом 2,3,6,7-тетраметокси-9,10-дигидроантрацена (I) и спектроскопич. исследованием установлено, что I не тождественен продукту конденсации вератрола (II) и HCHO (III) (Gazz. chim. ital., 1951, **81**, 581; Ann. chimica, 1952, **42**, 168). 2,3,6,7-тетраметоксиантрацен (**IV**) получен восстановлением 0,5 *г* 2,3,6,7-тетраметоксиантрона-9 в 20 *мл* воды 5 *г* амальгамированной Al-стружки и 10 *мл* конц. NH_3 (~100°), выход неочищ. 0,2 *г*, т. пл. 376° (испр.; из $C_6H_5NO_2$); соединение с малеиновым ангидридом, т. пл. 330—335° (из малонового эфира). 2,3,6,7-тетраметоксиантрахинон-9,10 (**V**) получен окислением $K_2Cr_2O_7$ суспензии **IV** в кипящей лед. CH_3COOH, выход колич. 2,3,6,7-тетраметокси-9,10-диацетилантрагидрохинон-9,10 (**VI**) синтезирован кипячением 5 *г* Zn-пыли и р-ра 1 *г* **V** и 2 *г* безводн. CH_3COONa в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (24 часа), т. пл. 295° (разл.; из лед. CH_3COOH). При восстановлении **VI** по Клемменсену выделены **I** и **IV**; при восстановлении 18 *г* **V** в 1000 *мл* CH_3COOH 180 *г* Zn-пыли (кипячение 10 час., причем в течение 6 час. прибавлено 90 *мл* конц. HCl) выделено 1,9 *г* смеси **I** и **IV**, т. пл. 230—250°, при возгонке превращавшейся в **IV**, т. пл. 376°, а также смесь **IV** и **VI**, из которой получено 6 *г* **IV**. Приведены $\lambda_{макс}$ и $\lg\varepsilon$ УФ-спектров **I** и **IV**.

V. Показано, что при р-ции диэтилового эфира пирокатехина (VII) с избытком **III** образуется продукт конденсации (VIII) 6 молей **VII** и 6 молей **III**, содержащий 18-членный цикл; спектроскопич. исследованием и изучением поведения продукта мягкого окисления **VIII** (IX) показано, что **VIII** аналогичен полученному ранее (Ann. chimica, 1952, **42**, 168) продукту конденсации (X) II и избытка **III**. Структура продуктов расщепительного окисления **VIII** подтверждена их синтезом из 3,4-диэтокситолуола (XI) и исследованием их УФ-спектров. **VIII** синтезирован р-цией 5 *мл* 40%-ного **III** и р-ра 8,3 *г* **VII** в 25 *мл* лед. CH_3CO-OH при постепенном прибавлении смеси 3,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 10 *мл* лед. CH_3COOH (24 часа), выход 8 *г*, т. кип. 265°/0,0005 *мм*, т. пл. 144—145° (из сп.). **IX** получен окислением 1,4 *г* **VIII** в 25 *мл* лед. CH_3COOH 12 *мл* р-ра $Na_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH (1 *г-атом* O в *л*) (~ 120°, 5 час.), выход 0,7 *г*, т. пл. 170—171° (из CH_3-OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 115° (разл.; из этилацетата + сп.). ДНФГ продукта аналогичного окисления **X**, т. пл. 219—220° (из лед. CH_3-COOH). Восстановлением 0,5 *г* **IX** по Клемменсену получен **VIII**, выход 0,3 *г*. Окисление р-ра 5 *г* **VIII** в 50 *мл* лед. CH_3COOH 250 *мл* 10%-ного р-ра CrO_3 в лед. CH_3COOH (~118°, 60 час.) привело к 1,18 *г* смеси 2,3,6,7-тетраэтоксиантрахинона (**XII**) и дилактона α,α-диокси-4,5,4′,5′- тетраэтоксидифенилметандикарбоновой-2,2′ к-ты (**XIII**); из 1,5 *г* смеси растворением в кипящем р-ре KOH выделены 0,25 *г* **XII**, т. пл. 237—238° (из лед. CH_3COOH), и 1,15 *г* **XIII**, т. пл. 261—262° (из сп.). 3,4-диэтоксибензальдегид (**XIV**) синтезирован р-цией 40 *г* протокатехового альдегида и 90 *мл* диэтилсульфата в 250 *мл* безводн. ацетона с постепенным прибавлением 95 *г* K_2CO_3 (кипячение 5 час.), выход 48,5 *г*, т. кип. 120°/0,2 *мм*. **XI** получен восстановлением 48,5 *г* **XIV** в 100 *мл* спирта 450 *г* Zn-амальгамы (из 500 *г* Zn и 200 *мл* 5%-ного р-ра $HgCl_2$) и 560 *мл* конц. HCl (~ 20°, 8 час.; кипячение 30 мин.), выход 28,5 *г*, т. кип. 65°/0,1 *мм*, 2,2′-диметил-4,5,4′,5′-тетраэтоксидифенилметан (**XV**) синтезирован из 9 *г* **XI** и 8 *мл* 40%-ного водн. р-ра **III** в 25 *мл* лед. CH_3COOH прибавлением 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 (~0°, 3 часа; ~ 20°, 2 часа), выход 9 *г*, т. пл. 106—107° (из сп.). 2,2′-диметил-4,5,4′,5′-тетраэтоксибензофенон получен окислением 3,72 *г* **XV** в 20 *мл* лед. CH_3COOH 10 *мл* р-ра $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH (2 *г-атома* O в *л*) (~ 118°), выход 1,75 *г*, т. пл. 111—112° (из лед. CH_3COOH или сп.); ДНФГ, т. пл. 151—152°. При окислении **XV** избытком $Na_2Cr_2O_7$ получена смесь **XII** и **XIII**, разделенная, как указано выше. Декарбоксилированием 0,5 *г* **XIII** 1,6 *г* Cu-порошка в 10 *мл* хинолина (кипячение 1 час) получен 4,5,4′5′-тетраэтоксибензофенон (**XVI**), выход 0,3 *г*, т. пл. 109—110°; ДНФГ, т. пл. 179—180°. 4,5,4′5′-тетраэтоксидифенилметан получен р-цией 0,2 *г* **XVI** в 15 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *г* Zn-амальгамы + 8 *мл* конц. HCl (~ 20°, 4 часа; кипячение 3 часа), выход 0,1 *г*, т. пл. 68° (из CH_3OH). 2,2′-диметил-4,5,4′,5′-тетраэтоксидифенилэтан синтезирован аналогично **XV** из 3 *г* **XI** и 2 *мл* CH_3CHO, выход 2,5 *г*, т. пл. 64—65° (из сп.). Приведены $\lambda_{макс}$, $\lg\varepsilon$ и кривые УФ-спектров **VII**, **VIII**, **X**, **IX** и его аналога из **X** и **XIII**. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 28872. А. Сергеев

17912. 1-амино-2-сульфо-4-арилокси- и -4-арилмеркаптозамещенные антрахиноны. Тундо (Antrachinoni 1-amino-2-сульфо-4-арилокси-(I) и -4-арилмеркапто-Tundo Antonio), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1957, **15**, № 3, 100 (итал.)

1-амино-2-сульфо-4-арилокси-(I) и -4-арилмеркапто-(II)-антрахиноны, полученные конденсацией соответствующего 4-бромантрахинона с фенолами и тиофенолами, дают оранжево-красные и красно-фиолетовые выкраски по шерсти и шелку. Перечисляются заместители в арильном остатке I: H, *o*-, *м*- и *n*-CH_3, *o*- и *n*-OCH_3 и *o*- и *n*-Cl; в II: H, *n*-CH_3, *o*- и *n*-OCH_3, *o*- и *n*-Cl и *n*-OC_2H_5. В. Беликов

17913. Синтез 2,9-диметилпицена. Насипури (A synthesis of 2 : 9-dimethylpicene. Nasipuri D.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 20, 469 (англ.)

Описан улучшенный синтез 2,9-диметилпицена (I). Этиловый эфир α-(5-метил-1-нафтил)-этил-β-кетопимелиновой к-ты, полученный конденсацией β-(5-метил-1-нафтил)-этилбромида (II) с этиловым эфиром 4,6-дикетогептандикарбоновой-1,5 к-ты, циклизован конц. H_2SO_4 в ω-(7-метил-3-карбокси-1,2-дигидрофенантрил-4)-масляную к-ту, т. пл. 225°, диметиловый эфир, который дегидрирован и гидролизован щелочью в ω-(7-метил-3-карбоксифенантрил-4)-масляную к-ту, т. пл. 238°; метиловый эфир (III), т. пл. 113°; III циклизован по Дикману и полученное Na-производное (**IVа**) действием метанольного р-ра йодметилата

1-N-пиперидинобутанона-3 превращено с хорошим выходом в эфир (IVб) (т. пл. 233°), из которого нагреванием с HCl и CH_3COOH синтезирован 2-кето-9-метил-

IVa R=Na
IVб R=$CH_2CH_2COCH_3$

2,3,4,4а,5,6-гексагидропицен (V), т. пл. 313°. Кетон V после р-ции с CH_3MgJ, дегидратирования образующегося карбинола и дегидрирования над 30%-ным Pd/C превращен в I, т. пл. 303—304°. Ср. РЖХим, 1957, 41105. Д. Витковский

17914. О каталитической гидрогенизации производных триптицена. Баландин А. А., Клабуновский Е. И., Докл. АН СССР, 1956, 110, № 4, 571—574

Изучено гидрирование производных триптицена — 1,4,5,6-тетрагидро-(2,3-5′,6′) (5,6-5″,6″) (7,8—5‴,6‴)- трибензбицикло-(2,2,2)-октадиен-5,7-диона-1′,4′ (Ia) (ядро *Б* гидрированное) и триптиценхинона (Iб) (ядро *Б* — хиноидного строения, дополнительная двойная связь

между ядрами *Б* и *В*) в толуоле или диоксане со скелетным Ni при 45° и 250 качаниях в 1 мин. На кинетич. кривых имеется излом при поглощении 1 моля H_2. Из I после поглощения 3 молей H_2 получен диол II (ядра *А* и *Г* ароматич., ядра *Б* и *В* — гидрированные), т. пл. 224—227° (разл.; из диоксана); при нагревании с HBr в лед. CH_3COOH изомеризуется в триптиценгидрохинон (IIa) (ядра *А*, *В*, *Г*, ароматич.), т. пл. 338° (из толуола-диоксана, 7 : 1). При гидрировании Iб в тех же условиях, что и Ia, поглощается 1 моль H_2 и образуется IIa. Результаты работы рассматриваются с точки зрения мультиплетной теории катализа; сделан вывод, что при гидрировании полициклич. соединений сложной пространственной структуры на поверхности катализатора имеются как выступающие активные центры, так и впадины, где располагаются другие бензольные кольца гидрируемой молекулы. Я. Комиссаров

17915. Изучение реакции Нефа. II. Новый синтез фуранового цикла. Боберг, Шульце (Zur Kenntnis der Nef-Reaktion, II. Über eine neue Furanring-Synthese. Boberg Friedrich, Schultze Georg Richard), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1215—1225 (нем.)

Эфиры фуранкарбоновых-3 к-т получены р-цией Нефа через промежуточно образующиеся 1,4-дикетоэфиры при термич. разложении нитроновых к-т, получаемых взаимодействием нитроолефинов и Na-ацетоуксусного эфира (I). β-Нитро-β-метилстирол (II) синтезирован р-цией 212 *г* $C_2H_5NO_2$ и 307 *г* C_6H_5CHO в 300 *мл* ксилола в присутствии 15 *мл* *н*-$C_4H_9NH_2$ (кипячение 50 час.), выход 85%, т. пл. 65° (из CH_3OH). *Аци*-5-нитро-3-карбэтокси-4-фенилгексанон-2 (III) синтезирован р-цией р-ра 66 *г* II в 500 *мл* абс. эфира и суспензии 60 *г* I в 100 *мл* абс. эфира (~ 20°, ~ 1 часа) с последующим извлечением 500 *мл* воды (0°) и подкислением 20%-ной HCl (0°), выход 76%, т. разл. 88°, устойчив при ~ 20° несколько суток. При вакуум-перегонке смолы, образовавшейся при 14-дневном стоянии III, выделен 3-карбэтокси-4-фенилгександион-2,5 (IV), т. пл. 92°. IV получен также нагреванием 85 *г* III в 250 *мл* перегнанного над Na диоксана, выход 8%, т. кип. 121—122°/0,2 *мм*, т. пл. 92° (из бзл.), наряду с его диастереомером (IVa), выход 8,6%, т. кип. 114—115°/0,2 *мм*, т. пл. 51° (из бзн.). При р-ции 13,5 *г* IVa с р-ром 3 *г* KOH в 8 *мл* 50%-ного CH_3OH (кипячение 2 часа) с последующим извлечением эфиром получен 4-фенилгександион (V), выход 52%, т. кип. 97—100°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5256; из водн. слоя после экстракции подкислением HCl выделено неидентифицированное в-во, т. пл. 178°. *Аци*-5-нитро-3-карбэтокси-4-фенилгептанон-2 (VI) синтезирован аналогично III из 16 *г* I в 100 *мл* абс. эфира и 18 *г* β-нитро-β-этилстирола в 150 *мл* абс. эфира, выход 78%, т. разл. 79°. Этиловый эфир (ЭЭ) 2,5-диметил-4-фенилфуранкарбоновой-3 к-ты (VII — к-та) получен 2 способами: а) р-цией 85 *г* III с р-ром 24 *г* $CO(NH_2)_2$ в 200 *мл* CH_3OH, выход 76%; б) кипячением 5 *г* IV (или IVa) с 50 *мл* конц. HCl (2 часа), выход 84%, т. кип. 113°/0,6 *мм*, 106°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5390, d_4^{20} 1,0927; аддукт с малеиновым ангидридом (А), т. пл. 89° (разл.; из CH_3OH). ЭЭ 2-метил-5-этил-4-фенилфуранкарбоновой-3 к-ты (VIII — к-та) получен аналогично ЭЭ-VII из 83 *г* VI и 24 *г* $CO(NH_2)_2$ в 250 *мл* CH_3OH, выход 82%, т. кип. 122°/0,8 *мм*, т. пл. 41°; А, т. пл. 94° (из CH_3OH). При омылении 92 *г* ЭЭ VII, 28 *г* KOH в 120 *мл* 50%-ного CH_3OH (кипячение 3 часа) с выходом 96% получена VII, т. пл. 182° (из CH_3OH). Аналогично из ЭЭ VIII получена VIII, выход 95%, т. пл. 139° (из CH_3OH). 2,5-диметил-4-фенилфуран (IX) синтезирован 2 способами: а) декарбоксилированием 43 *г* VII в 60 *мл* хинолина в присутствии 6 *г* Cu-хромита (190—200°, 40 мин.), выход 90%; б) р-цией 6,5 *г* V и 1,5 *г* $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (150°, 2 часа), выход 31%, т. кип. 117°/11 *мм*, 73°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5639; А, т. пл. 108° (разл.). 2-метил-5-этил-4-фенилфуран получен аналогично IX декарбоксилированием VIII, выход 91%, т. кип. 124°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5550; А, т. пл. 99°. 2,5-диметил-3-метилол-4-фенилфуран синтезирован восстановлением р-ра 12,5 *г* ЭЭ VII в 50 *мл* эфира 25%-ным избытком эфирного р-ра $LiAlH_4$, выход 73%, т. кип. 125—127°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5713. Предыдущее сообщение, см. РЖХим, 1955, 42949. А. Сергеев

17916. Синтез и реакции алкилированных фуранов. Браун, Райт (The synthesis and reactions of alkylated furans. Brown Wm. H., Wright George F.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 3, 236—250 (англ.)

При р-ции 2-хлормеркурифурана (I) с $(CH_3)_3CBr$ вместо ожидаемого 2-*трет*-бутилфурана (II) образуются в соотношении 3 : 1 : 1 2,5-ди-*трет*-бутилфуран (III), 2,2,7,7-тетраметилоктандион-3,6 (IV) и 2-*трет*-бутил-5-(2,4,4-триметил-2-пентил)-фуран (V). III окисляется на воздухе в *транс*-2,2,7,7-тетраметилоктен-4-дион-3,6 (VI). При действии HNO_3 на холоду как III, так и IV дают 4-окси-5-изонитрозо-2,2,7,7-тетраметилоктандион-3,6 (VII), тогда как при нагревании IV с HNO_3 в лед. CH_3COOH образуется 3-триметилацетил-5-*трет*-бутилизоксазол (VIII). Продукт окисления V идентифицировать не удалось. В смесь 1 моля фурана, 2,5 *мл* эфирата BF_3 и 2,5 *мл* безводн. эфира при —10° пропускают за 75 мин. 2 моля изобутилена, перемешивают еще 2 часа при 0°, приливают 125 *мл* воды и получают II, выход 2,8%, т. кип. 116—117°/737 *мм*, $n^{20}D$ 1,4373, $n^{20}D$ 1,4351, d_4^{20} 0,869, и III, выход 4%, т. кип. 61—62°/16—17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4369, d_4^{20} 0,837. К 0,4 моля I в 220 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 5 *мл* спирта и 1 моль $(CH_3)_3CBr$ и перемешивают 7 мин. При этом смесь нагревается до кипения; через 30 мин. кипение прекращается, после чего смесь выдерживают 13 дней при ~ 30°, фильтруют, фильтрат многократно промывают водой и 5%-ным р-ром NaOH и при разгонке получают: III, выход 18,5%, т. кип. 49—53°/5 *мм*, 210°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4376, $d_4^{26,5}$ 0,854; V, выход 5,4%, т. кип. 98—99°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4518, d_4^{20} 0,869, и IV, выход 4,4%, т. кип. 106—107°/10 *мм*, т. пл. 16,5—18°, $n^{20}D$ 1,4396; диоксим IV, т. пл. 277° (разл.; из лед. CH_3COOH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 129—130° (из сп. + вода с последующим фильтрованием р-ра в $CHCl_3$ через Al_2O_3); *бис*-ДНФГ, т. пл. 228° (из сп.), 0,016 моля

3-хлормеркурифурана в 10 *мл* $CHCl_3$ и 2 *мл* спирта обрабатывают 0,04 моля $(CH_3)_3CBr$, оставляют на 3 дня и получают III, выход 19%, т. кип. 40—50°/1—2 *мм*, и V, выход 13%, т. кип. 75—85°/1—2 *мм*. При действии 0,18 моля $(CH_3)_3CBr$ на смесь 0,5 моля фурана и 0,1 моля $HgBr_2$ в 100 *мл* $CHCl_3$ после прибавления 15 *мл* спирта начинается экзотермич. р-ция, которую поддерживают постепенным прибавлением 0,82 моля $(CH_3)_3CBr$ (30 мин.), получают III, выход 3,5% и V, 1,3%. К смеси 0,02 моля II, 0,5 *мл* эфирата BF_3 и 0,5 *мл* эфира при охлаждении водой прибавляют за 20 мин. 0,04 моля диизобутилена, перемешивают 2 часа при ~ 20°, оставляют на 16 час. и выливают в 25 *мл* воды, выход V 76%, т. кип. 113—115°/16—17 *мм*. Действием на V бромной воды (6 дней) получают 6,7-дибром-2,2,4,4,9,9-гексаметилдекандион-5,8, выход 12%, т. пл. 80—81° (из *изо*-C_3H_7OH + вода). При хранении 7 *г* III (45 дней) образуется 0,08 *г* VI, т. пл. 110—111° (из CH_3OH + вода); диоксим, т. пл. 184° (из сп. + вода). VI в гексане на ярком солнечном свету количественно превращается в *цис*-изомер (VIa), т. пл. 44,5—45°. При действии бромной воды на III (10 час.) образуется 4,5-дибром-IV (IX), выход 25%, т. пл. 117,5° (из абс. CH_3OH). IX можно получить также нагреванием IV с бромной водой, выход 4,5%, или же действием 10%-ного р-ра Br_2 в CH_3OH на VI (нагревание, 30 мин.) с последующим оставлением на ~ 12 час. при ~ 20° и разбавлением реакционной смеси водой, выход 56%. 0,02 моля III обрабатывают р-ром NaOCl (7% активного Cl), подкисляют HCl и наряду с VI, выход 25%, получают 4,5-дихлор-IV, выход 27%, т. пл. 125—126° (из CH_3OH). 4 ммоля II в 5 *мл* спирта меркурируют по описанному ранее методу (Gilman H., Wright G. F., J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 3302), оставляют на 48 час. при ~ 20° и отфильтровывают 5-*трет*-бутил-I, выход 23%, т. пл. 164—165° (из сп. + вода). К смеси 2 молей фурана, 5 *мл* эфирата BF_3 и 5 *мл* эфира при охлаждении водой прибавляют за 25 мин. 1 моль диизобутилена, перемешивают 2 часа при 12° и 17 час. при 25° и при фракционировании получают 2-(2,4,4-триметилпентил-2)-фуран (X), выход 18%, т. кип. 72—73°/12—13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4567, d_4^{20} 0,877, и 2,5-ди-(2,4,4-триметилпентил-2)-фуран (XI), выход 14%, т. кип. 113—114°/1—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4651, d_4^{20} 0,866. X при стоянии (~ 20°, 6 недель) выделяют малеиновую к-ту, образовавшуюся в результате автоокисления. Действием $KMnO_4$ на X в водн. р-ре получают 2,2,4,4-тетраметилпентановую к-ту (XII), что подтверждает строение X. 0,01 моля XI смешивают с 20 *мл* 35%-ной HNO_3 и оставляют при ~ 20°. Через 8 дней отделяют *транс*-2,2,4,4,9,9,11,11-октаметилдодецен-6-дион-5,8 (XIII), выход 42%, т. пл. 78,5—79,5° (из 90%-ного CH_3OH). На солнечном свету (12 час. за 2 дня) XIII количественно превращается в *цис*-изомер, т. пл. 55,5—56,5° (из CH_3OH). 1,3 ммоля IV смешивают с 6 *мл* 35%-ной HNO_3 и через 2 дня отфильтровываются VII, выход 46%, т. пл. 162° (из гексана), монооксим (VIIa), т. пл. 193—194° (разл.; из бзл.), моно-ДНФГ, т. пл. 210—211° (из сп. + вода). Строение VII подтверждается тем, что он образуется при действии HNO_2 на VIa. VII получают также при прибавлении 0,25 *г* III к р-ру HNO_2 из 0,5 *г* $NaNO_2$ в 4 *мл* воды, выход 90%. 28 ммолей III в 30 *мл* лед. CH_3COOH медленно прибавляют при 25—30° к смеси 5 *мл* 70%-ной HNO_3 и 10 *мл* лед. CH_3COOH. Через 45 мин. отделяют VII, выход 15%. Из фильтрата при разбавлении водой осаждается смолистое в-во, путем дробной кристаллизации которого из петр. эфира выделяют 4-ацетильное производное VII, т. пл. 104—105°. Последнее получено также непосредственно из VII действием $(CH_3CO)_2O$. Щел. гидролиз VII приводит к образованию NH_3, $(CH_3)_3CCOOH$ и $(CH_2)_3CCOCOOH$, что также подтверждает приписанное VII строение. 0,9 моля VIIa смешивают с 5 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и отгоняют с паром; из дистиллята выделяется 3-*трет*-бутил-4-(2-кето-1-окси-3,3-диметилбутил)-фуразан (XIV), выход 14%, т. пл. 62° (из CH_3OH + вода); ДНФГ, т. пл. 270—271° (разл.; из лед. CH_3COOH). Образование XIV показывает, что VIIa имеет строение $C(CH_3)_3COCHOHC(=NOH)C(CH_3)_3$. 0,13 ммоля IV в 40 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 2 часа с 5 *мл* 70%-ной HNO_3, упаривают, подщелачивают и извлекают эфиром VIII, выход 55%, т. кип. 90—100°/ /2 *мм*; оксим (VIIIa), т. пл. 177° (разл.; из гексана и сп. + вода). При обработке VIIIa 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$ образуется, по-видимому, ДНФГ VIII, т. пл. 184°, при действии C_6H_5NCO — в-во с т. пл. 123—123,8° (из сп. + + вода). 4 ммоля VII гидрируют в 50 *мл* абс. спирта над 0,3*г* PtO_2 (~ 3 *ат*, 44 часа) и получают два ближе не исследованных в-ва с т. пл. 136° (из воды) и 150° (из воды). 10 ммолей V в 25 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют к смеси 5 *мл* 70%-ной HNO_3 и 15 *мл* лед. CH_3COOH и через 2 часа отделяют в-во (XV) состава $C_{12}H_{21}NO_3$ неустановленного строения, выход 24%, т. пл. 177,5° (из сп. + вода). Гидролиз XV как в щел., так и в кислом р-ре приводит к XII. Г. Браз

17917. Синтез некоторых 3,4-дикетонов ряда фуранидина. Коробицына И. К., Юрьев Ю. К., Кузнецова К. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1792—1795

Окислением SeO_2 замещ. 2,5-диметилфуранидона-3 $CH_3CRCH_2COCR(CH_3)O$ (Ia—в, где здесь и далее а $R = н$-C_3H_7, б $R =$ *изо*-C_4H_9, в $R = C_6H_5$) получены соответствующие 3,4-дикетоны 2,5-диметилфуранидина $CH_3CRCOCOCR(CH_3)O$ (IIa—в). Синтез Ia—в осуществлен одновременной гидратацией и дегидратацией соответствующих ацетиленовых γ-гликолей (IIIa—в) $CH_3CR(OH)C{\equiv}CCR(OH)CH_3$. Кипячением 2 часа смеси 31 *г* IIIa, 9,5 *г* $HgSO_4$ и 150 *мл* воды получают Ia, выход 74%, т. кип. 77,5—78,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4435, d_4^{20} 0,9176. Аналогично из 22 *г* IIIб и 12 *г* $HgSO_4$ получают Iб, выход 60%, т. кип. 107—107,5°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4447, d_4^{20} 0,9034. Кипятят 2 часа смесь 32 *г* IIIв, 7 *г* $HgSO_4$ и 150 *мл* воды, прибавляют еще 7 *г* $HgSO_4$, кипятят 13 час. и выделяют Iв, выход 25%, т. кип. 170—174°/6 *мм*, т. пл. 104° (из сп.). К кипящему р-ру 0,3 моля SeO_2 в 250 *мл* диоксана прибавляют в течение 30—40 мин. р-р 0,18 моля Ia в 100 *мл* диоксана, кипятят 16 час. и получают IIa, выход 92%, т. кип. 92—94°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4472, d_4^{20} 0,9825. Аналогично из 0,066 моля Iб и 0,097 моля SeO_2 в 100 *мл* диоксана получают IIб, выход 69%, т. кип. 102—103,5°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4491, d_4^{20} 0,9593, а из 0,075 моля Iв и 0,11 моля SeO_2 в 150 *мл* диоксана — IIв, выход 78%, т. кип. 175—190°. К 6 *г* IIa прибавляют 2,2 *г* *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ и выделяют 2,4-диметил-2,4-дипропилфуранидино-(3,4)-хиноксалин, выход 60%, т. кип. 162—164°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5335, d_4^{20} 1,0352. Аналогично получены хиноксалиновые производные IIб (выход 64%, т. кип. 172—174°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5443, d_4^{20} 1,01112) и IIв [выход 50%, т. пл. 141—142 (из сп.)]. Т. Краснова

17918. Синтез 2,5- и 2,5′-дифенилгексагидро-(3,4:3′,4′)-фурофуранов. Галстухова Н. Б., Щукина М. Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1857—1865

Разработан метод получения соединений ряда 2,5′- и 2,5-диарилгексагидро-(3,4-3′,4′)-фурофурана (I). Исходя из рацемич. дибензоилянтарного эфира (II) через 2,3-ди-(α-оксибензоил)-бутандиол-1,4 (III)

I: а $R = R'' = C_6H_5$, $R' = H$; б $R = R' = C_6H_5$, $R'' = H$

с последующей дегидратацией, синтезирован (Iа). Показано, что в зависимости от конфигурации II и продукта его восстановления III, дегидратация приводит к (Iб) или к Iа. Строение Iб и Iа доказано каталитич. гидрированием их над Pd/C; при этом из Iб получен 3,4-дибензилтетрагидрофуран (IV), а из Iа — 2,3-дибензилбутандиол-1,4 (V). Строение V подтверждено встречным синтезом его путем восстановления *dl*-дибензилянтарной к-ты (VI) или ее диэтилового эфира $LiAlH_4$. Из доказательства строения Iб и Iа сделан вывод, что β-II (т. пл. 128—130°) является *мезо*-формой, а γ-II (т. пл. 74—78°) — рацематом (см. Knorr, Liebigs Ann. Chem., 1896, 293, 74). Нитрованием Iб получен 2,5-динитрофенилгексагидро-(3,4-3′,4′)-фурофуран (VII); условия нитрования Iа не найдены. К суспензии 3,25 *г* $LiAlH_4$ в 320 *мл* абс. эфира при т-ре от 0—4° прибавляют 8,7 *г* II (т. пл. 128—130°) в 460 *мл* абс. эфира, через 2 часа при 20°, кипятят 1 час и выделяют *мезо*-III, выход 50,4%, т. пл. 137—138,5° (из $C_2H_4Cl_2$); тетраацетат III, т. пл. 112—113° (из сп.); тетрабензоат III, т. пл. 258—259° (из диоксана). 32,47 *г* *dl*-II (т. пл. 74—78°) в 570 *мл* абс. эфира восстанавливают 12,1 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* абс. эфира, получают *dl*-III, выход 31%, т. пл. 147,5—148° (из $C_2H_4Cl_2$); тетраацетат *dl*-III, т. пл. 143—143,5° (из сп.). Смесь 2,32 *г* *мезо*-III и 2 *г* безводн. $KHSO_4$ нагревают 1 час при 110—170°/9 *мм*, затем перегоняют при 220—230°/9 *мм* и получают Iб, выход 54%, т. пл. 88,5—90° (из сп.). 2 *г* *dl*-III и 1,5 *г* $KHSO_4$ нагревают 1 час при 150—200°/13 *мм*, перегоняют при 220—280°/13 *мм* и получают Iа, выход 25,6%, т. пл. 72,5—74,5°. Гидрированием 1 *г* Iб над 1,17 *г* 15%-ном Pd/C в 70 *мл* CH_3COOH получают IV, выход 79%, т. пл. 65,5—67° (из сп.). Аналогично гидрированием 0,67 *г* Iа получают V, выход 49%, т. пл. 87—88° (из лигр.); 5 *г* VI восстанавливают 2 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* абс. эфира, получают V, идентичный полученному выше; диацетат *dl*-V, т. пл. 73,5—74,5° (из сп.). К смеси 12,2 *г* лед. CH_3COOH и 6,23 *г* HNO_3 (*d* 1,15) прибавляют 1,22 *г* Iб при 20°, через 2 часа смесь выливают на лед и выделяют VII, выход 17,2%, т. пл. 156,5—157,5° (из сп.).

Т. Краснова

17919. Изучение диенового аддукта фурфуролдиацетата с малеиновым ангидридом. Сообщения 1—2. **С у д з у к и** (フルフラールジアセテートと無水マレイン酸のジエン反應生成物について. 第 1〜2 報. 鈴木洸次郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 153—160 (японск.)

1. При нагревании (95°, 20 час. в циклогексане) фурфуролдиацетата с малеиновым ангидридом (1 : 1,2 моля) образуется аддукт (I), выход 23—26%, т. пл. 137—138° (из этилацетата), отличающийся по т-ре плавления от аддукта, приготовленного Джонсоном (Campen, Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 430). Строение I подтверждено: 1) гидролизом (кипячение с водой 10 мин.) с образованием фурфурола, малеиновой к-ты и CH_3COOH; 2) образованием двух монометиловых эфиров с т. пл. 159—160° (из этилацетата) и 138—140° (из этилацетата) при кипячении (2 часа) р-ра I в метаноле, ИК-спектры обоих эфиров идентичны; 3) образованием при гидрировании 10 *г* I в 50 *мл* метанола с 0,5 *г* скелетного Ni 1—3 *г* полностью гидрированного аддукта (II), т. пл. 181—182°, и 6—8 *г* монометилового эфира (III), т. пл. 163—164°; 4) гидролизом II или III кипячением (1 час) с 10%-ной HCl с образованием 1,4-эпокси-2,3-дикарбокси-1-формилциклогексена (IV), выход 90—95%, т. пл. 170—172° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 142°. При окислении IV $KMnO_4$ получена 3,6-эндоксициклогексантрикарбоновая-1,2,3 к-та (V), строение которой подтверждено синтезом. При конденсации фурилацетата с малеиновым ангидридом (Diels, Alder, Liebigs Ann. Chem., 1931, 490, 243), восстановлением полученного аддукта в метаноле со скелетным Pd получают ангидрид 3-ацетоксиметил-3,6-эндоксигексагидрофталевой к-ты (VI). Гидролизуют VI кипячением с 10%-ным NaOH (1 час) до 3-оксиметил-3,6-эндоксигексагидрофталевой к-ты, выход 70%, т. пл. 190—193°. Окисление последней $KMnO_4$ в щел. р-ре при 20° привело к образованию V, т. пл. 258—260°.

2. Кипячение (5 час.) 2 *г* IV с 43%-ной HBr приводит к разрыву эндоксимостика и образованию 0,1 *г* 7-карбоксифталида (VII), т. пл. 163—165°. Нагревание 3 *г* III (160°, 6 час.) с насыщ. р-ром HBr в CH_3COOH привело к 0,7 *г* 3-бромметилфталевого ангидрида (VIII), т. пл. 90—91° (из CCl_4), и 50 *мг* VII. Те же в-ва получены в аналогичных условиях из II и IV. При кипячении VIII с водой образуется VII, выход 80%. При нагревании (160°, 6 час.) VI с HBr-CH_3COOH получен 3-метилфталевый ангидрид, т. пл. 112,5—114°; обсужден химизм этого процесса. При нагревании 3 *г* VI с 5 *мл* CH_3COCl и 50 *мг* $ZnCl_2$ (100°, 8 час.) получено 1,2 *г* (IX), т. пл. 124—124,5° (из CCl_4); в тех же условиях из 3 *г* III получено 1,7 *г* (Xа) или (Xб), т. пл. 140—142° (из эф.). Действие конц. H_2SO_4 (20°, 6 час.)

IX R = H, R′ = CH_2OCOCH_3; Xа R = H, R′ = $CH(OCOCH_3)_2$; б R = $CH(OCOCH_3)_2$, R′ = H

на IV приводит к янтарной к-те (XI), а при нагревании с 20%-ной H_2SO_4 (140°, 5 час.) образуется в-во (XII) с т. пл. 182—184° (из нитрометана); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180—181° (из этилацетата), при нагревании его с HBr-CH_3COOH (140°, 5 час.) также получена XI; приведены данные для ИК-спектров IV и XII.

Л. Яновская

17920. Синтез метил- и диметилдибензофуранов. **Т р и п п е т т** (The synthesis of methyl- and dimethyldibenzofurans. **T r i p p e t t** S.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 419—421 (англ.)

Для идентификации в-ва, выделенного при расщеплении родомиртоксина (РЖХим, 1957, 51445), синтезированы 1-, 2-, 3-, 4-метилдибензофураны (Iа—г) и 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3-, 2,4-, 3,4-диметилдибензофураны (IIа—е). Все I и II, кроме Iа, в и IIа, получены общим методом: 2-бромциклогексанон (III) с Na-солью замещ. фенола дает 2-феноксициклогексаноны (IV), которые циклизуют в 1,2,3,4-тетрагидродибензофураны (V), последние при дегидрировании переходят в соответствующие I и II. Однако для синтеза Iа, б и IIа исходят из в-в, содержащих CH_3-группы в ядре циклогексанона (VI). При бромировании 2,3-диметил-VI N-бромсукцинимидом (VII) получен бромкетон, который с C_6H_5ONa дает, вероятно, 5,6-диметил-IV, так как в его ИК-спектре отсутствует максимум в области 6,9—7,15 μ, характерный для CH_2-группы, соседней с CO-группой в 6-членном кольце. Приведены данные УФ- и ИК-спектров для всех I и II. 15 *г* (не более) VI и 26,7 *г* VII в 200 *мл* CCl_4 кипятят 30 мин. и фильтрат упаривают в вакууме, выход III 18 *г*, т. кип. 61°/0,01 *мм*. 18 *г* III и 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3ONa$ (из 14,2 *г* 3,5-ксиленола) в 200 *мл* C_6H_6 встряхивают 12 час., промывают разб. щелочью и выделяют 3′,5′-диметил-IV. Получены IV [перечисляются положения CH_3-группы и т. пл. в °C (из петр. эф.)]: 2′, 65—66; 3′, 72—74; 4′, 91—93; 4, 117—119; 2′,3′, 75—77; 2′,5′ (т. кип. 120°/0,55 *мм*), —; 2′,4′, 91—92; 3′,4′, 66—67; 3′,5′, 82—85; 5,6, 124—126. 2 *г* IV и 10 *г* P_2O_5 в 20 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,74) встряхивают при 100° 3 часа, выливают в воду и отфильтровывают V (перечисление прежнее):

3, 45—47; 6, (т. кип. 100°/0,2 *мм*) —; 8, (т. кип. 100°/0,2 *мм*), —; 6,7, 50—51; 6,8, 10; 6,9, 24—26; 7,8, 83—84; 7,9 (выход 1,5 *г* из 2 *г* кетоэфира) 65—66. 1 *г* **V** нагревают (N_2, 230°, 5 час.) с 0,5 *г* 5%-ного Pd/C и экстрагируют спиртом I или II [перечисляются в-ва, т. пл. в °С (из сп.)]: **Ia** (т. кип. 105°/0,2 *мм*), —; **Iб**, 45—45,5; **Iв**, 61—62; **Iг** (т. кип. 105°/0,2 *мм*), —; **IIа** (т. кип. 115°/0,2 *мм*), —; **IIб** (выход 0,7 *г* из 1 *г* **V**), 45—45,5; **IIв**, 17—18; **IIг**, 92; **IIд** (т. кип. 120°/0,2 *мм*), —; **IIе**, 55—56. Б. Дубинин

17921. Самоконденсация 5-оксипентаналя и его конденсация с кетонами. Колонж, Корбе (Condensation du pentanol-5 al sur lui-même et sur les cetones. Colonge Jean, Corbet Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 11, 974—976 (франц.)

5-оксипентаналь, существующий, вероятно, в равновесии с таутомерным 2-окситетрагидропираном, конденсируется в присутствии щелочей с алифатич. метилкетонами RCH_2COCH_3, образуя с 50 и 37%-ными выходами эпокиси кетонов $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH(R)COCH_3$ (**Ia, б**, где **а** R = H, **б** R = CH_3) и 2-ацетонил- (выход 10%, т. кип. 147°/10 *мм;* семикарбазон, т. пл. 183° (из бзл.)) или 2-окси- (выход 54%, т. пл. 85°)-3-(α-тетрагидропиранил)-тетрагидропираны соответственно. **Ia** восстановлен в 1,5-эпоксиоктанол-7, т. кип. 119°/17 *мм*, $n^{19}D$ 1,4505, d_4^{19} 0,978; *n*-нитробензоат, т. пл. 78°. Кроме того, **Ia** превращен по Гриньяру в 1,5-эпокси-7-метилоктанол-7, выход 58%, т. кип. 100°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4470, d_4^{25} 0,940, дегидратированный в 1,5-эпокси-7-метилоктен-6, т. кип. 175°, $n^{21}D$ 1,4540, d_4^{21} 0,888, гидрированный в 1,5-эпокси-7-метилоктан, т. кип. 168°, $n^{21}D$ 1,4360, d_4^{20} 0,862. Каталитич. гидрированием **Iб** получен 2-(α-тетрагидропиранил)-пентандиол-1,5, т. кип 155°/4 *мм*, ди-*n*-нитрофенилбензоат, т. пл. 88° (из бзл.). **Ia**, т. кип. 91—92°/20 *мм*, $n^{18}D$ 1,4485, d_4^{18} 0,989; семикарбазон, т. пл. 140° (из бзл.); **Iб**, т. кип. 93°/12 *мм*, $n^{22}D$ 1,449, d_4^{22} 0,973. Л. Щукина

17922. Химия 4-оксикумарина. VIII. Синтез антикоагулирующих веществ. Циглер, Росман (Zur Chemie des 4-Hydroxy-cumarins. VIII. Mitt. Eine Synthese blutgerinnunghemmender Stoffe. Ziegler E., Roßmann U.), Monatsh. Chem., 1957, **88**, № 1, 25—34 (нем.)

В поисках в-в, снижающих протромбиновое число (ПЧ), исходя из 4-оксикумарина (**I**) и производных бензилового спирта (**IIа — м**), получены 3-бензил-4-оксикумарины (**IIIа — ж**) и ряд производных **I**. ПЧ снижают **IIIв** и **IIIд**. Встряхивают 1 час 8,7 *г* **IIб** в 38 *мл* 2 н. NaOH с 6,3 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и получают **IIв**, выход 69,4%, т. пл. 86° (из циклогексана (**IV**)). Аналогично из **IIг** получают **IIд**, выход 66,8%, т. пл. 51,5—52,5° (из бзн.). Нагревают 24 часа при 50° и 48 час. при 30° 71,3 *г* *о*-хлор-*n*-крезола и 24 *г* NaOH в 115 *мл* воды с 45 *мл* 40%-ного CH_2O, осадок растворяют в 250 *мл* воды, добавляют 10%-ной CH_3COOH до pH 6 и получают **IIе**, выход 26,4%, т. пл. 30—31° (из воды). Обычным способом из **IIе** получен **IIж**, выход

R‴, R″, CH_2OH, OR, R′ **II**; HO, CH_2, O, O, OR, R′, R‴, R″ **III**

Неуказанные R = H; **IIа** R′ = R‴ = CH_3; **б** R′ = R‴ = Cl; **в** R = CH_3, R′ = R‴ = Cl; **г** R′ = CH_3, R‴ = Cl; **д** R = R′ = CH_3, R‴ = Cl, **е** R′ = Cl, R‴ = CH_3; **ж** R = R‴ = CH_3, R′ = Cl; **з** R″ = OCH_3, **и** R′ = CH_2OH, R‴ = CH_3; **к** R′ = CH_2OH, R‴ = Cl; **л** R′ = CH_2OH, R‴ = $(CH_3)_3C$; **м** R′ = CH_3, R‴ = CH_2OH; **IIIа** R′ = R‴ = CH_3; **б** R′ = R‴ = Cl; **в** R = CH_3, R′ = R‴ = Cl; **г** R′ = CH_3, R‴ = Cl, **д** R = R′ = CH_3, R‴ = Cl; **е** R′ = Cl, R‴ = CH_3; **ж** R″ = OCH;

69,4%, т. пл. 81° (из **IV**). Нагревают 1 час при 100—105° 2,4 *г* **I** и 1,5 *г* **IIа** в 30 *мл* $C_2H_2Cl_4$ (**V**), пропуская через р-р HCl-газ, и по охлаждении получают **IIIа**, выход 74,3%, т. пл. 252,5—253° (из **V**); диацетат, т. пл. 134—135° (из CH_3OH). Аналогично получают: из **I** и **IIб** (1,5 часа, т-ра кипения) — **IIIб**, выход 66,4%, т. пл. 252° (из **V**); диацетат, т. пл. 169° (из CH_3OH); из **I** и **IIг** (1 час, т-ра кипения) — **IIIг**, выход 96%, т. пл. 261,5° (из **V**); из **I** и **IIе** (1 час, 135°) — **IIIе**, выход 54%, т. пл. 252—253° (из **V**); диацетат, т. пл. 160—161° (из водн. CH_3COOH); из **I** и **IIи** (45 мин., 130°) — 1-окси-2,6-*бис*-(3-метилен-4-оксикумаринил)-4 - метилбензол, выход 73%, т. пл. 254° (из **V**); триацетат (ТА), т. пл. 226—227° (из водн. CH_3COOH); из **I** и **IIк** (1 час, т-ра кипения) — 1-окси-2,6-*бис*-(3-метилен-4-оксикумаринил)-4-хлорбензол, выход 86%, т. пл. 296° (из $CH_3COOC_6H_5$ (**VI**)); из **I** и **IIл** (2 часа, 140°) — 1-окси-2,6-*бис*-(3-метилен-4-оксикумаринил)-4 - *трет*-бутилбензол, выход 63%, т. пл. 252—253° (из **VI**), и 6-*трет*-бутил-8′-(3′-метилен-2,4-диоксохроманил) - бенапирано-(2′,3′-4,3)-кумарин, т. пл. 262—263° (из $C_6H_5NO_2$), из **I** и **IIм** (1 час, т-ра кипения) — 1-окси-2,4-*бис*-(3-метилен-4-оксикумаринил)-6-метилбензол, выход 51,6%, т. пл. 272° (из $C_6H_5NO_2$); ТА, т. пл. 226—227° (из **V**-сп.); ТА · H_2O, т. пл. 138° (из водн. CH_3COOH); из **I** и $[3\text{-}HOCH_2\text{-}4\text{-}HO\text{-}5\text{-}CH_3C_6H_2]_2CH_2$ (3 часа) — 4,4′-диокси-5, 5′-диметил-3, 3′-*бис*-(3-метилен-4-оксикумаринил)-дифенилметан (**VII**), выход 49,2%; **VII · V**, т. пл. 264—265° (из **V**-сп.); тетраацетат, т. пл. 221—223° (из толуола). В кипящий р-р 2,4 *г* **I** и 2,1 *г* **IIв** в 20 *мл* **V** 10 мин. прибавляют по каплям 1 *мл* $POCl_3$, через 25 мин. отгоняют **V** с водяным паром, остаток растворяют в разб. NaOH и подкислением получают **IIIв**, т. пл. 138,5° (**IIIв** получен также метилированием **IIIб**, выход 11,4%). Аналогично из **I** и **IIд** (15 мин.) получают **IIIд**, выход 33,2%, т. пл. 166,5° (из CH_3OH), а из **I** и **IIз** (25 мин., 130°) — **IIIж**, выход 76,8°, т. пл. 185—186° (из трихлорэтилена-сп.). Кипятят 40 мин. 3 *г* **IIIа** с 7 *мл* $POCl_3$, разлагают водой, кипятят со щелочью. В остатке 6′,8′-диметилбенапирано-(2′,3′-4,3)-кумарин, выход 93%, т. пл. 209—210° (из сп.). Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 54378. Р. Журин

17923. Потенциально амебоцидные вещества. Часть II. Основания Манниха из хлорхроманонов-4. Сен, Кулкарни (Possible antiamoebic agents. Part II. Mannich bases from chlorochroman-4-ones. Sen A. B., Kulkarni Yashwant D.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 6, 467—470 (англ.)

С целью выяснения влияния атома Cl на амебоцидную активность производных монохлор- и дихлорхроманонов синтезированы хлоргидраты (ХГ) оснований Манниха (**Iа — г**), (**IIа — г**) и (**IIIа — г**). Исходный 6,8-дихлорхроманон (**IV**), т. пл. 86—87° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 278—279° (разл.), получен с 89% выходом циклизацией в течение 36—48 час. при 20° β-(2,4-дихлорфенокси)-пропионовой к-ты 98%-ной H_2SO_4; 8-хлорхроманон (**V**), т. пл. 65° (из сп.) — кипячением 10 час. *о*-хлорфеноксипропионовой к-ты с P_2O_5 в C_6H_6. Смесь 0,01 моля **IV** или **V**, 0,01 моля CH_2O в 25 *мл* C_6H_6 кипятят 30 мин., добавляют ХГ амина, р-р подкисляют HCl, кипятят 6 час. и получают [указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С (из сп.) и т. пл. в °С (из сп.) соответствующего пи-

I R = H, R′ = Cl; **II** R = Cl, R′ = H; **III** R = R′ = Cl, **а** R″ = $N(CH_3)_2$, **б** R″ = пиперидил, **в** R″ = морфолинил, **г** R″ = $NCH_2C_6H_5$.

R, R′, O, O, $CH_2R'' \cdot HCl$

крата]: **Iа**, 36,3, 150, 136; **Iб**, 63,3, 214, 158; **Iв**, 66,1, 164, 162; **Iг**, 88,8, 198, —; **IIа**, 44, 164, 142; **IIб**, 80, 202, 155; **IIв**, 40, 172, —; **IIг**, 78,8, 194, 183; **IIIа**, 35,3, 168, 165; **IIIб**, 35,5, 208, 148; **IIIв**, 80, 178, 155; **IIIг**, 47, 202, —. Предыдущую часть см. РЖХим, 1957, 11741. Д. Витковский

17924. Примеры весьма легкой перегруппировки Бэйкера — Венкатарамана. Гупта, Сешадри

(Examples of very facile Baker — Venkataraman transformation. Gupta V. N., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 3, B116—B119 (англ.)

Из производных 2,4-диоксидезоксибензоина (**Iа — в**) получен ряд ацетоксипроизводных (**IIа — в**). В связи с неудавшейся попыткой C-метилирования **IIа** и **IIб** установлено, что в условиях метилирования **II** (ацетон, K_2CO_3) они перегруппировываются по Бэйкеру — Венкатараману в соответствующие изофлавоны (**IIIа — в**). При бензоилировании 2,4-диоксидезоксибензоина (**IV**) получен непосредственно 7-бензоилокси-2,3-дифенилхромон (**IIIг**). В ходе работы синтезирован ряд оксиизофлавонов (**IIIд—з**). К р-ру 5 *г* **Iа** в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 1 каплю $HClO_4$, через 30 мин. при ~ 20° добавляют воды и отделяют **IIа**, выход 5 *г*, т. пл. 109—110° (из CH_3OH). Аналогично из **Iб** получают **IIб**, т. пл. 118—120°. Кипятят 2 часа р-р 10 *г* **Iв** в 20 *мл* C_6H_6 с 20 *г* $AlCl_3$, отгоняют C_6H_6, остаток разлагают льдом и HCl, нагревают 30 мин. при

R''O–(C₆H₂(OR')(R'''))–COCH₂C₆H₄R-n I, II; R''O–(хромон, R', C₆H₄R-n, =O, R''') III

Неуказанные R = H; **Iа** R = OCH_3, **б** R''' = OH, **в** R = OCH_3, R'' = CH_3; **IIа** R = OCH_3, R' = R'' = CH_3CO; **б** R' = R'' = CH_3CO, R''' = CH_3COO, **в** R = CH_3COO, R' = R'' = CH_3CO; **IIIа** R = OCH_3, R' = CH_3, R'' = CH_3CO; **б** R = CH_3COO, R' = CH_3, R'' = CH_3CO; **в** R' = CH_3, R''' = OH, **г** R' = C_6H_5, R'' = C_6H_5CO; **д** R = OCH_3, R' = CH_3; **е** R = OH, R' = CH_3; **ж** R' = C_6H_5; **з** R' = C_6H_5, R'' = CH_3CO

~ 100°, по охлаждении отделяют осадок и после ацетилирования, как указано выше, получают **IIв**, выход 3 *г*, т. пл. 135—136° (из CH_3OH). Кипятят 8 час. 3 *г* **IIа** в 100 *мл* ацетона с 15 *г* K_2CO_3, осадок отделяют, из фильтрата отгоняют ацетон, остаток разбавляют водой и получают **IIIа**, выход 2,2 *г*, т. пл. 194—196° (из $CH_3COOC_2H_5$). Аналогично из 3 *г* **IIв** получают **IIIб**, выход 2 *г*, т. пл. 194—195° (из сп.). Кипятят 2 часа 2 *г* **IIб** с 80 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3, по охлаждении подкисляют и получают **IIIв**, выход 1,2 *г*, т. пл. 228° (из сп.). Кипятят 8 час. 5 *г* **IV** в 100 *мл* ацетона с 7 *мл* C_6H_5COCl в присутствии 20 *г* K_2CO_3 и получают **IIIг**, выход 3,6 *г*, т. пл. 185—186° (из сп.). Гидролизом **IIIа** и **IIIб** в спирт. р-ре HCl получены соответственно **IIIд**, т. пл. 280—282° (из сп.) и **IIIе**, т. пл. 314—315° (из сп.). Кипятят 30 мин. **IIIг** в 8%-ном спирт. р-ре KOH, отгоняют в вакууме спирт, подкисляют и получают **IIIж**, т. пл. 269—271° (из сп.). Из **IIIж** обычным способом [$(CH_3CO)_2O$, $HClO_4$] получают **IIIз**, т. пл. 208—209 (из сп.). Р. Журин

17925. Замыкание кольца халкона до флаванона в присутствии концентрированной ортофосфорной кислоты. II. Замыкание халконов — производных монометилового эфира флороглюцина. III. Замыкание халконов — производных фенола и резорцина. IV. Замыкание халконов — производных бензиловых эфиров флороглюцина. V. Строение понканетина. Мацуура (濃オルト燐酸によるカルコンのフラバノン閉環. 第2報. フロログルシンモノメチルエーテル系カルコン類の閉環. 第3報. フエノール系並びにレゾルシン系カルコン類の閉環. 第4報. フロログルシンベンジルエーテル系カルコン類の閉環. 第5報. ポンカネチンの構造について. 松浦信), 藥學雜誌 Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 296—298; 298—301; 302—306; 328—329 (японск.; рез. англ.)

II. Из 2,4-диокси-3-метил-6-метоксиацетофенона (**I**) при конденсации с анисовым альдегидом (**II**) (водн. спирт. KOH) получают 2',4'-диокси-3'-метил-4,6'-диметилхалкон (**III**), который частично циклизуется и дает 4',5-диметокси-7-окси-8-метилфлаванон (**IV**), а из 2,6-диокси-3-метил-4-метоксиацетофенона (**V**) в аналогичных условиях получают только 4',7-диметокси-5-окси-8-метилфлаванон (**VI**). 2',4'-диокси-4,6'-диметоксихалкон (**VII**) и **III** в результате циклизации 95%-ной H_3PO_4 дают 4',5'-диметокси-7-оксифлаванон (**VIII**) и **IV**. При обработке **VI** $(CH_3O)_2SO_2$ с K_2CO_3 получают 2'-окси-3'-метил-4,4',6'-триметоксихалкон (**IX**), а из **VI** с $(CH_3O)_2SO_2$ и KOH получают 2',4,4',6'-тетраметокси-3'-метилхалкон (**X**). Из **IX** с $(CH_3O)_2SO_2$ и KOH тоже получают **X**. 2 *г* **I** и 2 *г* **II** в 40 *мл* спирта, 12 *г* воды, 10 *г* KOH после стояния 24 часа при 20° дают **IV**, выход 44,4%, т. пл. 208° (из диоксана), и **III**, выход 9,5%, т. пл. 191° (из разб. сп.). **V** превращается в **VI**, выход 54%, т. пл. 136° (из сп.). 0,1 *г* **VII** нагревают 3 мин. с 5 *г* H_3PO_4 при 100°, получают **VIII**, выход 70%, т. пл. 205° (из разб. CH_3COOH). 0,18 *г* ацетата **VI**, т. пл. 149° (из разб. CH_3COOH), кипятят с 0,09 *г* N-бромсукцинимида и 3 *мг* перекиси бензоила в 10 *мл* CCl_4 4 часа, удаляют р-ритель, нагревают при 150° 2 часа с 5 *мл* коллидина, получают 4',7-диметокси-5-окси-8-метилфлавон, выход 19,2%, т. пл. 222° (из этилацетата). 0,32 *г* **VI** кипятят 6 час. с 0,45 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 0,48 *г* K_2CO_3 в ацетоне, получают 0,06 *г* **IX**, т. пл. 133° (из сп.). 0,2 *г* **IX** в 3 *мл* спирта нагревают с 1 *мл* $(CH_3O)_2SO_2$ в 40%-ном KOH, получают **X**, выход 95%, т. пл. 137° (из сп.).

III. 2'-окси-4-метоксихалкон (**I**) не циклизуется при нагревании с конц. H_3PO_4, однако в результате 10 мин. нагревания при 100° со смесью лед. CH_3COOH и 95%-ной H_3PO_4 дает 4'-метоксифлаванон, выход 70 *мг* (из 0,1 *г* **I**), т. пл. 92° (из разб. сп.); аналогично получены замещ. 7-метоксифлавона (указаны заместитель, время р-ции в мин., выход в *мг* (из 0,1 *г* исходного халкона), т. пл. в °С): H, 5, 70, 92 (из разб. CH_3COOH); CH_3, 10, 80, 120 (из лигр.); 6-CH_3 15, 80, 134 (из лигр.); 5-CH_3, 1, 70, 137 (из разб. сп.); 6-Br, 30, 25, 166,5 (из сп.); 6-NO_2 (**II**), 60, 22, 145,5 (из сп.); 6-CH=CH-*n*-$C_6H_4OCH_3$, 60, 35, 185 (из этилацетата). 5-метокси- и 8-метил-5-метоксифлавон (те же величины): 5, 80, 107 (из разб. CH_3COOH); 10, 60, 103 (из лигр.); 6-метил-7-оксифлавон, 10, 60, 215 (из CH_3OH). **II** образуется также при кипячении (80 час.) спирт. р-ра 2'-окси-4,4'-диметокси-5'-нитрохалкона с 85%-ной H_3PO_4. 4,5 *г* 2-окси-3-метил-4-метоксиацетофенона конденсируют с 4,1 *г* анисового альдегида в 20 *мл* спирта в присутствии 10 *г* 50%-ного NaOH (20°, 24 часа), получают 2'-окси-3'-метил-4,4'-диметоксихалкон, выход 54%, т. пл. 144° (из сп.); аналогично, но в присутствии водн. р-ра KOH вместо NaOH получены (халкон, выход в %, т. пл. в °С): 2'-окси-3'-метил-4,6'-диметокси-, 78,3, 112 (из сп.); 2'-окси-4,4'-диметокси-5'-метил-, 56,7, 139 (из сп.); 2',4-диокси-4-метокси-5'-метил-, 32, 208 (из лед. CH_3COOH); 2'-окси-4,4'-диметокси-5'-бром-, 91,2; 178,5 (из этилацетата или сп.); 2'-окси-4,4'-диметокси-5'-(*n*-метоксициннамоил)-, 66,3; 190 (из этилацетата). 0,5 *г* 2-окси-3-формил-6-метоксиацетофенона в 10 *мл* метанола восстанавливают 4 мин. при 50° 2,5 *г* Zn-Hg + 3 *мл* конц. HCl и 2 *мл* воды, получают 2-окси-3-метил-6-метоксиацетофенон (**III**), выход 10,7%, т. пл. 59° (из разб. сп.). **III**, выход 54,5%, получен также кипячением 6 час. 2,6-диокси-3-метилацетофенона с CH_3J и K_2CO_3 в ацетоне; аналогично из 2,4-диокси-5-метилацетофенона получен 2-окси-4-метокси-5-метилацетофенон, выход 78,8%, т. пл. 94° (из разб. сп.).

IV. 4,6 *г* 3-метилфлороацетофенона нагревают 50 час. при 60—70° с 9,5 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, 10,4 *г* K_2CO_3 и 100 *мл* ацетона, удаляют р-ритель и извлекают 10 *мл* спирта 2-окси-3-метил-4,6-дибензилоксиацетофенон (**I**), выход 26,6%, т. пл. 142°. Из маточного р-ра выделяют 2,4-диокси-3-метил-6-бензилоксиацетофенон (**II**), выход 0,4%, т. пл. 212° (из ксилола). При использовании 1,5 моля $C_6H_5CH_2Cl$ получают **I**, выход 4,1%, и **II**, выход 5,5%. В результате обработки 1,8 *г* **I** в 10 *мл* ди-

оксана $(CH_3)_2SO_4$ и KOH получают 1,9 *г* 2-метокси-3-метил-4,6-дибензилоксиацетофенона (III), т. пл. 76° (из петр. эф.). Омыляют 1,9 *г* III кипячением 2 часа в 10 *мл* диоксана с 10 *мл* 10%-ного спирт. HCl, получают 2-метокси-3-метил-4-бензилоксиацетофенон, выход 42%, т. пл. 103° (из лигр.). В результате гидрогенолиза III в лед. CH_3COOH с Pd/C получают 2-метокси-3-метил-4,6-диоксиацетофенон (IV), выход 86,7%, т. пл. 142° (из воды). Обработка IV CH_3J-K_2CO_3 привела к 2,4-диметокси-3-метил-6-оксиацетофенону; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205° (из бзл.). Аналогично из II получают 2-окси-3-метил-4-метокси-6-бензилоксиацетофенон (V), выход 87,4%, т. пл. 127° (из сп.), который дает при гидрогенолизе над Pd/C 2,6-диокси-4-метокси-3-метилацетофенон, выход 76,5%, т. пл. 196° (из бзл.). Конденсация полученных 2-оксиацетофенонов с анисовым альдегидом (в спирт. р-ре 40%-ного KOH 20°, 24 часа) привела к халконам (в-во, выход в %, т. пл. в °C): 2'-окси-, 4',4',6'-триметокси-5'-метил-, 61,5, 107 (из разб. сп.); 2',4'-диокси-4,6'-диметокси-, 20, 157 (из разб. сп.); 2'-окси-4'-бензилокси-4,6'-диметокси-5'метил-, 53, 113 (из бзл.); 2',4'-дибензилокси-6'-окси-4-метокси-5'-метил-(VI), 91, 7, 159 (из лед. CH_3COOH); гидрат 6'-бензилокси-2',4'-диокси-4-метокси-5'метил-(VII), 51,3; 227 (из лед. CH_3COOH); 6'-окси-4,4'-диметокси-2'-бензилокси-5'-метил-, 99, 148 (из сп.). При действии на VII CH_3J-K_2CO_3 получают 2'-окси-5'-метил-4,4'-диметокси-6'-бензилоксихалкон, выход 82,9%. Циклизация халконов проводилась при 100° смесью лед. CH_3COOH и 95%-ной H_3PO_4; получены (время р-ции в мин., флаванон, выход в %, т. пл. в °C) 5, 4',5-диметокси-6-метил-7-окси-, 55, 196 (из разб. сп.); 5, 4',5,7-триметокси-6-метил-, 40, 119 (из лигр.); 40, 4',5-диметокси-6-метил-7-бензилокси-, 10, 115 (из разб. сп.); 40, 4'-метокси-5-окси-7-бензилокси-8-метил-(VIII), 12,8, 155 (из сп.); 20, 4',7-диметокси-5-окси-6-метил-, 38,5, 148 (из сп.); 45, 5,7-диокси-4'-метокси-8-метил-(IX), 39, 180 (из разб. сп.). Кипячением VI с 85%-ной H_3PO_4 в спирте в течение 50 час. получен 4'-метокси-5,7-дибензилокси-8-метил-(X), выход 6%, т. пл. 142° (из сп.). При кратковременном гидрогенолизе над Pd/C происходит дебензилирование и получен VIII, выход 59,2%. Полное дебензилирование VIII или X в результате 2 час. гидрогенолиза над Pd/C привело к IX, выход 40% (53,3%), который с CH_3J-K_2CO_3 дал 4',7-диметокси-5-окси-8-метилфлаванон, выход 89,2%, т. пл. 136° (из сп.). Конденсация 2-метилфлороглюцина с 4-метилциннамоилхлоридом по Фриделю — Крафтсу (эф.-$C_6H_5NO_2$, $AlCl_3$, 20°, 24 часа) привела к 4'-метокси-5,7-диокси-6-метилфлаванону, выход 10,3%, т. пл. 217° (из разб. сп.). X при обработке CH_3J-K_2CO_3 дает 4',7-диметокси-5-окси-6-метилфлаванон, выход 70,1%, из которого путем бромирования 5-ацетильного производного в $CHCl_3$ и обработкой спирт. KOH при 20° получен 4,7'-диметокси-5-окси-6-метилфлавон, выход 40%, т. пл. 182° (из сп.).

V. Синтезирован 4',5,6,7,8-пентаметоксифлаванон (I) и 4',5,6,7,8-пентаметоксифлавон (II). Сравнением с понканетином установлено, что последний представляет собой II, а не I. В результате конденсации 2-окси-3,4,5,6-тетраметоксиацетофенона (III) с анисовым альдегидом (спирт. р-р KOH, вода) получают 2'-окси-3',4,4',5',6'-пентаметоксихалкон (IV), выход 94,7%, т. пл. 97° (из сп.); аналогично из 2,5-диокси-3,4,6-триметоксиацетофенона получен 2',5'-диокси-3',4,4',6'-тетраметоксихалкон, выход 50%, т. пл. 133,5° (из разб. сп.); циклизация последнего (лед. CH_3COOH-95%-ная H_3PO_4, нагревание 3 мин.) привела к 4',5,7,8-тетраметокси-6-оксифлаванону (V), выход 70%, т. пл. 138,5° (из разб. сп.); аналогично из IV получен I, выход 70%, т. пл. 109,5° (из разб. сп.). I образуется также с выходом 85,6% при метилировании V $(CH_3)_2SO_4$-K_2CO_3. III нагревают (110°, 1 час) с анизоилхлоридом в присутствии сухого пиридина, получают ω-анизоил-окси-3,4,5,5-тетраметоксиацетофенон (VI), выход 66,7%, т. пл. 116° (из разб. сп.). 1,2 *г* VI, 0,6 *г* $NaNH_2$ в 15 *мл* ксилола нагревают 30 мин. при 110°, растворяют в воде, подкисляют CH_3COOH, извлекают петр. эфиром, получают ω-анизоил-2-окси-3,4,5,6-тетраметоксиацетофенон (VII), выход 95,8%, т. пл. 84° (из разб. сп.). 0,4 *г* VII растворяют в 5 *мл* горячей лед. CH_3COOH, добавляют горячую смесь 5 *мл* лед. CH_3COOH и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, через 5 мин. разбавляют водой, получают II, выход 0,4 *г*, т. пл. 152,5—153,5°. II получен также из I обычным путем (действие Br_2 в $CHCl_3$, затем обработка KOH в спирте), выход 77,9%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 51247.

Л. Яновская

17926. Новый синтез и стереохимия некоторых 2,3-замещенных диоксанов. Саммербелл, Лестина (A new synthesis and the stereochemistry of some 2,3-disubstituted dioxanes. Summerbell R. K., Lestina Gregory J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3878—3884 (англ.)

Конденсацией этиленгликоля (I), 1,3-бутадиена (II) и $Hg(NO_3)_2$ синтезирован 2,3-*бис*-(нитратортутьметил)-*n*-диоксан (III), превращенный последовательным действием NaOH и KJ в смесь *транс*-(IV) и *цис*-(V)-2,3-*бис*-(йодртутьметил)-*n*-диоксанов, причем V выделен в 2 модификациях (а) и (б). Перегонкой IV с р-ром NaOH в смеси вода-карбитол получен 2,3-*бис*-(экзометилен)-*n*-диоксан (VI), выход 40%, $n^{20}D$ 1,4922, быстро полимеризующийся при 25° в стекловидное в-во, т. пл. > 240°, и гидролизующийся теплой разб. HCl в диацетил, выделенный в виде фенилозазона, т. пл. 243—244°; VI присоединяет малеиновый ангидрид в бензольном р-ре в присутствии гидрохинона (в атмосфере N_2), образуя с 58%-ным выходом ангидрид *цис*-5,8-диоксаокталин-2,3-дикарбоновой к-ты, т. пл. 81,5—82° (из бзл.-гексана), а с I и CH_3COOH в присутствии $(CH_3COO)_2Hg$ дает в-во, являющееся, вероятно, 4а, 8а-*бис*-(йодметил)-1,4,5,8-тетроксадекалином (VII). Горячая конц. HNO_3 окисляет IV в *транс*-*n*-диоксандикарбоновую-2,3 к-ту (VIII), выход 73%, т. пл. 175—176° (из ацетона-гексана), дегидратируемую кипячением 1 час. с $(CH_3CO)_2O$ в полимеризующийся при длительном хранении ангидрид VIII (IX), выход 68%, т. пл. 201—201,5°, из которого при кислотном гидролизе регенерируется VIII. При кипячении 9 час. с $(CH_3CO)_2O$ IX изомеризуется в ангидрид (выход 11,8%, т. пл. 116—116,5° (из $CH_3CO)_2O$) *цис*-*n*-диоксандикарбоновой-2,3 к-ты (X — к-та), т. пл. 182—183,5° (из ацетона-гексана), получаемой также кислотным гидролизом *транс*-2,3-*бис*-(*n*-толуолсульфонилоксиметил)-*n*-диоксана (XI). При окислении V HNO_3 (*d* 1,42) (10 час., 100°) вместо X получается лактон *цис*-3-оксиметил-*n*-диоксанкарбоновой-2 к-ты, выход 70%, т. пл. 86—86,5° (из CCl_4), восстанавливаемый $LiAlH_4$ в эфире при кипячении 6 час. в *цис*-2,3-*бис*-(оксиметил)-*n*-диоксан (XII) образующий *n*-толуолсульфонат (XIII), т. пл. 96—97° (из CH_3OH). VIII и X взаимно частично превращаются одна в другую при нагревании с р-ром KOH. Кристаллизацией из ацетона бруцината VIII достигнуто его частичное разделение на оптич. антиподы: т. пл. 242—243°, $[\alpha]^{25}D$ +0,37°, и т. пл. 218—223°, $[\alpha]^{25}D$ —63°. X, как *мезо*-форма, не разделяется на оптич. изомеры. Строение VIII и X подтверждено их обратным превращением в IV и V, для чего действием эфирного р-ра CH_2N_2 получены метиловые эфиры VIII, выход 71%, т. пл. 59° (из эф.), и X, выход 83%, т. пл. 63—63,5° (из эф.), восстановленные $LiAlH_4$ в эфире в XII и его *транс*-изомер, этерифицированные в XI, т. пл. 105° (из ацетона-гексана), и XIII, превращенные кипячением 6 час. с NaJ в ацетоне в IV и X.

Окислением *мезо*- или *рац*-2,3-диметокси-1,4-дийодбутанов HNO_3 (*d* 1,42) получены *мезо*- [выход 65,8%, т. пл. 160—161,5° (из ацетона-гексана)] и *рац*- [выход 29%, т. пл. 168—169° (из ацетона-гексана)] α,α'-диметоксиянтарные к-ты. Р-цией $Hg(NO_3)_2$ и **II** в разб. HNO_3 синтезирован 2,3,5,6-тетра-(йодметил)-*n*-диоксан (**XIV**). К р-ру 1,12 моля HgO в 0,3 *л* HNO_3 (*d* 1,42) и 150 *мл* воды приливают 0,1 *л* воды и 0,5 *л* **I**, в р-р пропускают (3 часа, 20°) **II**, отделяют при —5° **III**, который растворяют в 2 *л* 10%-ного р-ра NaOH, добавляют 0,8 моля KJ в 0,5 *л* воды, продукт (выход 276 *г*, т. пл. 196—198°) кипятят 12 час. со смесью 0,8 *л* $CHCl_3$, 0,2 *л* воды и 0,72 моля J_2, промывают 10%-ным р-ром $Na_2S_2O_3$, затем р-ром KJ и выделяют **IV**, выход 77 *г*, т. пл. 89,5—90° (из CH_3OH); маточный р-р упаривают и последовательной кристаллизацией из CH_3OH и гексана получают **Va**, т. пл. 77—77,5°, который при сплавлении превращается в **Vб**, т. пл. 83,5—84°. К смеси 0,2 *л* **I**, 10 *мл* CH_3COOH и 64 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ добавляют 4 *г* **VI**, через 4 часа фильтруют, приливают р-р KJ, продукт обрабатывают 2 часа избытком J_2 в $CHCl_3$, отгоняют $CHCl_3$ и получают **VII**, т. пл. 136° (из CH_3OH). В р-р 0,35 моля $Hg(NO_3)_2$ в 0,2 *л* воды, содержащей 30 *мл* конц. HNO_3, пропускают **II**, образующийся осадок смешивают с 50 *мл* 6 н. HNO_3, через 24 часа приливают к 1 *л* 1 н. р-ра NaOH, добавляют 40 *г* KJ в 0,2 *л* воды, продукт обрабатывают 25 *г* J_2 в водно-хлороформной смеси и получают **XIV**, выход 2 *г*, т. пл. 206—206,5° (из CH_3OH).

Л. Щукина

17927. Синтез и превращение некоторых производных ди-2-тиенилметана. Сообщение 4. Кислоты ряда ди-2-тиенилметана и их гидрогенолиз. Гольдфарб Я. Л., Кирмалова М. Л., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 479—484

Ацилированием ди-(тиенил-2)-метана (**I**) хлорангидридами β-карбметоксипропионовой (**II**) или γ-карбметоксимасляной (**III**) к-т получены смеси метилового эфира (МЭ) β-(5-(тенил-2)-теноил-2)-пропионовой (**IV**) и диметилового эфира (ДМЭ) 2,2'-метилен-*бис*-(β-(теноил-5)-пропионовой) (**V**) к-т или МЭ γ-(5-(тенил-2)-теноил-2)-масляной (**VI**) и ДМЭ 2,2'-метилен-*бис*-(-γ-(теноил-5)-масляной) (**VII**) к-т. Эфиры **IV** и **V** колич. гидролизованы кипящим 10%-ным р-ром K_2CO_3 в соответствующие к-ты, т. пл. 125,5—126,5° (из 50%-ного кипящего сп.), и 205—207° (из сп.); **IV, VI** и **VII** восстановлены по Хуан-Минлону в γ-[5-(тенил-2)-тиенил-2]-масляную (**VIII**), δ-[5-(тенил-2)-тиенил-2]-валериановую (**IX**) и 2,2'-метилен-*бис*-[δ-(тиенил-5)-валериановую] (**X**) к-ты, которые превращены нагреванием со скелетным Ni в тридекановую (**XI**), миристиновую (**XII**) и ω,ω-гептадекандикарбоновую (**XIII**) к-ты. К р-ру 0,04 моля **I** в 75 *мл* смеси C_6H_6 и C_7H_{16} (2 : 1) приливают по каплям при т-ре —14 до —8° 0,04 моля **II** в 15 *мл* C_6H_6 и 5,7 *г* $SnCl_4$ в 20 *мл* C_6H_6, размешивают 15 мин. при —8°, разлагают комплекс разб. HCl и из органич. слоя получают **IV**, выход 72%, т. кип. 219—220°/4 *мм*, т. кип. 34° (из сп.), и **V**, выход 16,8%, т. пл. 88—88,5° (из сп.); при ацилировании **I** в тех же условиях 2 молями **II** получают **IV**, выход 39%, и **V**, выход 62%. Аналогично из **I** и **III** получают **VI**, выход 64,3%, т. пл. 50—50,5° (из сп.), и **VII**, выход 13,6%, т. пл. 77—78° (из сп.). 4,9 *г* **IV** или **VI**, 5 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 40 *мл* диэтиленгликоля кипятят 30 мин., приливают при 50° конц. р-р 6,5 *г* KOH, кипятят 35 мин., отгоняют воду и $N_2H_4 \cdot H_2O$, нагревают 1,5 часа при 210°, приливают 50 *мл* воды, подкисляют HCl и извлекают эфиром **VIII**, выход 54,5%, т. пл. 48° (из C_7H_{16}), или **IX**, выход 95%, т. пл. 51° (из C_7H_{16}). Аналогично получают **X**, выход 88%, т. пл. 121,5—122° (из 50%-ного сп.). 2,5 *г* **IX**, 50 *мл* 10%-ного р-ра соды, 18 *г* скелетного Ni и 0,2 *л* воды нагревают 2 часа при 90°, осадок растворяют в HCl и извлекают C_6H_6 **XII**, выход 72,7%, т. пл. 53—53,5° (из разб. сп.). В тех же условиях получают **XI**, выход 66%, т. пл. 40—40,5° (из разб. ацетона), и **XIII**, выход 69,4%, т. пл. 121° (из бзл.). Сообщение 3 см. РЖХим, 1957, 54383.

Д. Витковский

17928. Синтез некоторых производных дибензотиофена. Гилман, Уайлдер (Synthesis of some dibenzothiophene derivatives. Gilman Henry, Wilder Gene R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 523—526 (англ.)

Синтез метилдибензотиофенов, 1-дибензотиенилтриметилсилана (**I**), 2-йоддибензотиофена (**II**) и дибензотиофенборных к-т осуществлен путем металлирования соответствующих бромдибензотиофенов *н*-C_4H_9Li (**III**) с последующей заменой металла в дибензотиениллитии. К 0,059 моля 1-бромдибензотиофена в 250 *мл* эфира за 5 мин. прибавляют 56 *мл* эфирного р-ра 0,06 моля **III**. Половину реакционной смеси постепенно вносят в р-р 0,054 моля $(CH_3)_2SO_4$ в 100 *мл* эфира; через 0,5 часа гидролизуют и выделяют 1-метилдибензотиофен (**IV**), выход 43,4%, т. пл. 67—68° (из сп.). К другой половине реакционной смеси прибавляют 30 *мл* эфирного р-ра 0,066 моля $(CH_3)_3SiCl$, через 3 часа (~20°) гидролизуют и выделяют **I**, выход 53,3%, т. кип. 150—155°/0,25 *мм*. Из 0,08 моля 2-бромдибензотиофена (**V**) в 300 *мл* эфира аналогично **IV** получают 2-метилдибензотиофен, выход 35,4%, т. пл. 88—89°; из 0,035 моля 3-бромдибензотиофена в 150 *мл* эфира — 3-метилдибензотиофен, выход 45,2%, т. пл. 78—79°, а из 0,073 моля 2,8-дибромдибензотиофена в 30 *мл* эфира — 2,8-диметилдибензотиофен, выход 32,8%, т. пл. 122—123°. 0,0076 моля **IV**, 25 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* 30%-ной H_2O_2 кипятят 1 час, выливают в воду и выделяют 1-метилдибензотиофенсульфон, выход 86%, т. пл. 191—192° (из сп.). Аналогично получены замещ. дибензотиофенсульфоны (перечислены заместитель, выход в %, т. пл. в °С): 2-метил-, 52, 197—199; 3-метил-, 79,4, 184—185; 4-метил-, 47, 204—205; 2,8-диметил, 52,1, 290—292 (из метилцеллосольва); 1-хлор, 87,5, 187. 220 *мл* эфирного р-ра, содержащего 0,019 моля 1-дибензотиениллития прибавляют к р-ру 0,024 моля J_2 в 150 *мл* эфира и получают 1-йоддибензотиофен, выход 27,1%, т. пл. 78—79°. К 0,055 моля 3-аминодибензотиофена (**VI**), 3,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 50 *мл* воды при 0—5° прибавляют 3,45° $NaNO_2$ в 15 *мл* воды, через 0,5 часа декантируют в р-р 15 *г* KJ в 75 *мл* воды, содержащей немного Cu-порошка, нагревают 0,5 часа при 100° и выделяют 3-йоддибензотиофен, выход 13,5%, т. пл. 112—113° (из сп.). К смеси 0,021 моля 1-аминодибензотиофена, 100 *мл* воды и 30 *мл* конц. HCl при 0—5° прибавляют 1,4 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды; через 15 мин. смесь прибавляют к р-ру 6 *г* Cu_2Cl_2 в 50 *мл* конц. HCl, нагревают 0,5 часа при 100° и выделяют 1-хлордибензотиофен, выход 16,8%, т. пл. 88° (из сп.). 0,025 моля **VI** в 60 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют к 15 *мл* H_2SO_4, содержащей $H(NO)SO_4$, через 15 мин. смесь декантируют в р-р 4 *г* Cu_2Cl_2 в 60 *мл* конц. HCl, нагревают 0,5 часа при 100° и выделяют 3-хлордибензотиофен, выход 13,3%, т. пл. 80—81° (из сп.). Аналогично из 0,03 моля 4-аминодибензотиофена получают 4-хлордибензотиофен, выход 18,4%, т. пл. 84—85°. К 0,0645 моля 4-йоддибензотиофена при ~ 260° за 0,5 часа прибавляют 0,13 *г-атома* Cu-порошка, нагревают 2 часа при 260° и выделяют 4,4-*бис*-(дибензотиофен), выход 30,5%, т. пл. 189—190°. 2-дибензотиениллитий (из 0,049 моля **V**) в эфире прибавляют к 0,107 моля триизопропилбората в 200 *мл* эфира при —60°, через 0,5 часа смесь гидролизуют и выделяют 2-дибензотиофенборную к-ту, выход 22,3%, т. пл. 277—278° (из водн. ацетона). 0,25 моля дибензотиофена в 500 *мл* эфира металлируют 0,26 моля **III**

в 170 *мл* эфирного р-ра, через 20 час. смесь при —65° прибавляют к 0,4 моля трибутилбората в 300 *мл* эфира, гидролизуют 10%-ной H_2SO_4 и выделяют 4-дибензотиофенборную к-ту, выход 31,6%, т. пл. 337—339° (возможно, т-ра плавления ангидрида) (из водн. ацетона). Смесь 0,0056 моля 1-нитро-2-ацетиминодибензотиофена, 0,0056 моля β-нафтола, 40 *мл* спирта и 30 *мл* 30%-ного HBr кипятят 20 мин. и выделяют 1-бром-2-(2-окси-1-нафталиназо)-дибензотиофен, выход 36,9%, т. пл. 246—247° (из метилцеллосольва).

Е. Караулова

17929. Тиофены и тиапираны. Часть XV. Бензо-(1,2-b,4,3-b′)-дитиофен и бензо-(1,2-b,4,5-b′)-дитиофен. Рао, Тилак (Thiophenes and thiapyrans. Part XV. Benzo-(1 : 2-b, 4 : 3-b′)-dithiophene and benzo-(1 : 2-b, 4 : 5-b′)-dithiophene. Rao D. S., Tilak B. D.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 2, B65—B68 (англ.)

Синтезированы бензо-(1,2-b,4,3-b′)-(I) и бензо-(1,2-b,4,5-b′)-(II)-дитиофены. Первый получен конденсацией 1,4-димеркаптобензола (III) с 2 молями $BrCH_2CH(OCH_3)_2$ (IV) и циклизацией образующегося 1,4-*бис*-ω-диметоксиэтилмеркаптобензола (V); II — конденсацией 1,4-дихлор-2,5-димеркаптобензола (VI) с 2 молями IV в 1,4-дихлор-2,5-*бис*-ω-диметоксиэтилмеркаптобензол (VII), циклизацией в 4,8-дихлорбензо-(1,2-в,4,4-в′)-дитиофен (VIII), дехлорированный в II. VI синтезирован диазотированием 4-амино-2,5-дихлорбензолсульфокислоты (IX), р-цией диазосоединения с этилксантогенатом-K (X) и гидролизом продукта в ди-K-соль 2,2′,5,5′-тетрахлордифенилдисульфид-4,4′-дисульфокислоты (XI), превращенную нагреванием со смесью $POCl_3$ и PCl_5 в соответствующий сульфохлорид (XII), восстановленный Zn и HCl в VI. Кипячением 3,5 *г* VI в 0,1 *л* 3%-ного р-ра NaOH с 3,5 *г* $CH_2ClCOOH$ получена 2,5-дихлорбензол-1,4-дитиогликолевая к-та, т. пл. 228°. Неочищ. V и VII при перегонке при 1 *мм* частично циклизуются в 5-ω-[т. пл. 65° (из CH_3OH_3)] и 4,7-дихлор-5-ω-[т. пл. 155—156° (из бзл.-петр. эф.)]-диметоксиэтилмеркаптотионафтены. К р-ру 10 *г* Na в 0,3 *л* спирта добавляют 30 *г* III, затем 75 *г* IV, кипятят 3 часа, отгоняют спирт, остаток смешивают с водой, продукт извлекают эфиром, отгоняют р-рители и через 7 дней отделяют V, т. пл. 41,5—42° (из бзл.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 204—205° (из диоксана-сп.). 6,3 *г* V 100 *г* P_2O_5, 60 *мл* H_3PO_4 и 0,2 *л* C_6H_5Cl кипятят 3 часа, продукт извлекают C_6H_5Cl, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают бензолом I, выход 23%, т. пл. 118° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 148—149° (из сп.). 25 *г* VI и 40,5 *г* IV кипятят 3 часа в р-ре C_2H_5ONa (из 5,5 *г* Na в 0,3 *л* сп.) и получают (см. V) VII, выход 33%, т. пл. 70—71° (из бзл.-петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 231° (из диоксана-сп.). 9 *г* VII, 108 *г* P_2O_5, 70 *мл* H_3PO_4 и 0,2 *л* C_6H_5Cl кипятят 3 часа и извлекают бензолом VIII, т. пл. 219° (из бзл.). 2 *г* VII, 2,9 *г* Cu_2O, 2,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* пиридина перегоняют 23 часа при 190—200° и извлекают бензолом II, т. пл. 198°; пикрат, т. пл. 159° (из сп.). К 60 *г* IX в 1 *л* 0,25 н. р-ра соды приливают при 20° 250 *мл* 1 н. р-ра $NaNO_2$, образующуюся взвесь медленно вливают в смесь 0,2 *л* конц. HCl с 200 *г* льда, размешивают 1 час при 10—15°, продукт отделяют, смешивают с 0,1 *л* ледяной воды, постепенно приливают 40 *г* X в 0,3 *л* воды, добавляют 100 *г* KOH, кипятят 3 часа, подкисляют конц. HCl и получают XI, выход 59%; дианилид, т. пл. 280—300° (из воды). Смесь 44 *г* XI, 60 *мл* $POCl_3$ и 10 *г* PCl_5 нагревают 6 час. при 100°, выливают на лед и через 8—10 час. отделяют XII, выход 63%, т. пл. 198° (из бзл.-петр. эф.). 17,5 *г* XII и 75 *г* Zn-пыли кипятят с 0,3 *л* спирта, приливают в течение 2 час. 0,1 *л* конц. HCl, кипятят, разбавляют ледяной водой и отделяют VI, выход 79%, т. пл. 116° (из бзл.-сп.). Часть XIV см. РЖХим, 1957, 44552.

Д. Витковский

17930. Гипотенсивные средства. VII. Производные азабицикло-[3,2,0]-гептана. Райс, Гроган (Hypotensive agents. VII. Azabicyclo [3.2.0] heptane derivatives. Rice Leonard M., Grogan Charles H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1100—1103 (англ.)

Взаимодействием ангидрида *цис*-циклобутандикарбоновой-1,2 к-ты (I) с NH_3 или NH_2R синтезированы N-алкил-3-азабицикло-[3,2,0]-гептандионы-2,4 (IIа—с). IIб, д, з, л, н—с восстановлены эфирным р-ром $LiAlH_4$ в N-метил-(IIIа), N-*н*-бутил- (IIIб), N-*н*-гексил-(IIIв), N-*н*-децил-(IIIг), N-диметиламиноэтил-(IIIд), N-диэтиламиноэтил-(IIIе), N-диметиламинопропил-(IIIж), N-диэтиламинопропил-(IIIз) и N-морфолинопропил-(IIIи)-3-азабицикло-[3,2,0]-гептаны. Хлоргидраты (ХГ) и дихлоргидраты (ДХГ) IIIа—и биологич. неактивны; наибольшей гипотенсивной активностью среди йодметилатов (ИМ) и дийодметилатов (ДИМ) этих в-в обладают ДИМ IIIд—з. К 0,25 моля I приливают 45 *г* 10%-ного NH_3, р-р упаривают досуха, остаток нагревают до 240° и получают IIа, т. пл. 134,5—135° (из воды).

IIа R = H, б R = CH_3, в R = C_2H_5, г R = *н*-C_3H_7, д R = *н*-C_4H_9, е R = *н*-C_5H_{11}, ж R = *н*-C_6H_{13}, з R = *н*-C_7H_{15}, и R = *н*-C_8H_{17}, к R = *н*-C_9H_{19}, л R = *н*-$C_{10}H_{21}$, м R = *н*-$C_{12}H_{25}$, н R = *н*-CH_2—$CH_2N(CH_3)_2$, о R = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, п R = $(CH_2)_3$-$N(CH_3)_2$, р R = $(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$, с R = $(CH_2)_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2$

К 0,4 моля I добавляют при охлаждении 32 *г* *н*-$C_4H_9NH_2$, смесь нагревают 2 часа при 160—180° и перегоняют IIд, выход 80%, т. кип. 86—92/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4878. Аналогично получают (указаны в-во, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C или $n^{20}D$): IIб, 123—127/14, 47,5—48,5; IIв, 82—84/0,7, 46—47; IIг, 72—74/0,3, 31—31,5; IIе, 87—92/0,3, 1,4860; IIж, 102—108/0,3, 1,4844; IIз 100—105/0,1, 1,4825; IIи, 110—113/0,1, 1,4814; IIк, 118—122/0,2, 1,4805; IIл, 135—139/0,3, 1,4807; IIм, 160—165/0,04, 53—54 [далее всюду указаны в-во, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$ и т. пл. в °C ХГ, ДХГ, ИМ, ДИМ и пикратов (ПК)]: IIн, 86—94/0,08, 1,4938; ХГ, 204—205; ИМ, 259—260; IIо, 93—100/0,2, 1,4910; ХГ, 204—205; ИМ, 125—126; IIп 87—97/0,2, 1,4942; ХГ, 238—239; ИМ, 258—259; IIр 100—103/0,1, 1,4918; ХГ, 148—149; ИМ, 184—184,5; IIс 150—155/0,3, 1,5130; ХГ, 185—186; ИМ, 239,5—240. Восстанавливают IIа, д, з, л, н—с и выделяют IIIа, 123—133/760, 1,4583; ХГ, 167—168; ИМ, 197—198; ПК, 178—179; IIIб, 112—115/75, 1,4599; ХГ, 208—209; ИМ, 189—190; ПК, 102—103; IIIв, 100—105/15, 1,4672; ХГ, 170—171,5; ИМ, 101—102; ПК, 62—63,5; IIIг, 117—125/2, 1,4648; ХГ, 161—162; ИМ, 146—147; IIIд, 38—44/0,3, 1,4766; ДХГ, > 305 (разл.); ДИМ, 219—221; IIIе, 64—65/0,8, 1,4717; ДХГ, 215—216; ДИМ, 230—231; IIIж, 53—55/0,3, 1,4702; ДХГ, 264—265; ДИМ, 242—243; IIIз, 75—77/0,7, 1,4696; ДХГ, 191—192; ДИМ, 189—190; IIIи 84—86/0,2, 1,4935; ДХГ, 271—272; ДИМ, 230—231. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 1316.

Л. Щукина

17931. Спазмолитики. IX. 1-азаспиро-[4,5]-декан и его производные. Моффетт (Antispasmodics. IX. 1-azaspiro [4.5] decane and derivatives. Moffett Robert Bruce), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3186—3190 (англ.)

В продолжение прошлых работ (см. сообщение VIII, РЖХим, 1957, 41261) получен 1-азаспиро-[4,5]-декан (I), структурно близкий 2,2-диметилпирролидину, и для фармакологич. исследований синтезированы соединения, содержащие в молекуле остаток I. К 2,55 моля нитроциклогексана, 300 *мл* диоксана, обработанного $LiAlH_4$, и 30 *мл* 35%-ного р-ра $C_6H_5CH_2(CH_3)_3NOH$ в CH_3OH прибавляют за 15 мин. 2,55 моля $CH_2{=}CHCOOCH_3$; при этом т-ра поднимается до 100°. Нагревают 3 часа при ∼ 100°, приливают 1 *л* эфира

и подкисляют разб. HCl; выход метилового эфира β-(1-нитроциклогексан)-пропионовой к-ты (II) 96,8%, т. кип. 36°/0,025 *мм*, $n^{25}D$ 1,4710. 2,11 моля II в 1,26 *л* спирта гидрируют в 3 приема при 50° над скелетным Ni, фильтруют, отгоняют спирт, остаток растворяют в 2 *л* метилциклогексана и отгоняют 100 *мл* последнего. Из фильтрата выделяют 1 азаспиро-[4,5]-деканон-2 (III), выход 88,2%, т. пл. 132—133° (из петр. эф.). К кипящей смеси 2,5 моля $LiAlH_4$ и 1,5 *л* тетрагидрофурана (IV) прибавляют 1,343 моля III в 1,1 *л* IV, кипятят 18 час., отгоняют ~2 *л* IV и последовательно приливают 1 *л* эфира, 200 *мл* этилацетата и 1 *л* конц. HCl в 1,5 *л* воды, отгоняют с паром, пока т-ра не поднимется до 100°, прибавляют 680 *г* NaOH в виде 50%-ного р-ра и отгоняют с паром 4 *л* дистиллята, который подвергают непрерывной экстракции эфиром (6 час.). Из эфирного р-ра выделяют I, выход 84%, т. кип. 96°/33 *мм*, $n^{25}D$ 1,4814. 1,05 моля I и 0,8 моля $ClCH_2CH_2OH$ нагревают до 120°, после чего т-ра самопроизвольно поднимается до 167°, нагревают 15 мин. при 130—150°, приливают избыток 50%-ного NaOH и получают 1-(β-оксиэтил)-I (V), выход 86,2%, т. кип. 138°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,5010; хлоргидрат, т. пл. 177,5—179° (из *изо*-C_3H_7OH). В охлажд. р-р 0,676 моля V в 250 *мл* C_6H_6 пропускают небольшой избыток HCl, прибавляют при охлаждении 0,88 моля $SOCl_2$ и нагревают 2 часа; выход хлоргидрата 1-(β-хлорэтил)-I (VI, VIa — основание) 98%, т. пл. 239—240° (из *изо*-C_3H_7OH). Действием 0,2 моля триметиленхлоргидрина на 0,2 моля I аналогично V получают 1-(γ-оксипропил)-I (VII), выход 59,5%, т. кип. 155°/11,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4979, а из него аналогично описанному для VI — хлоргидрат 1-(γ-хлорпропил)-I (VIII, VIIIa — основание), выход 93,6%, т. пл. 225—227° (из *изо*-C_3H_7OH). К 0,05 моля V в 50 *мл* безводн. C_6H_6 прибавляют 0,06 моля хлорангидрида циклопентил-*н*-пропилуксусной к-ты, кипятят 3 часа, обрабатывают 10%-ным NaOH и извлекают эфиром. При разгонке вытяжки получают 8,4 *г* циклопентил-*н*-пентилуксусного эфира I (IX); хлоргидрат, т. пл. 151—152°. Выделенный из хлоргидрата IX имеет т. кип. 146°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,4879. Бромметилат IX получают действием CH_3Br на IX в $CH_3COC_2H_5$ (~20°, 2 дня), выход 60,6%, т. пл. 152—153°. Аналогично IX синтезируют фенил-Δ^2-циклопентенилуксусный эфир V (X), выход 95%, т. кип. 163°/0,01 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 140—142° (из этилацетата); бромметилат, выход 87,2%, т. пл. 167,5—169°. 0,0234 моля хлоргидрата X в 150 *мл* спирта гидрируют 10 мин. над 0,1 *г* PtO_2 при ~3 *ат* и ~20° и получают хлоргидрат фенилциклопентилуксусного эфира V (XI), выход 83%, т. пл. 152—153,5° (из этилацетата-эф.). 0,2 моля $(C_6H_5)_2CHCN$, 300 *мл* безводн. толуола и 0,22 моля $LiNH_2$ кипятят 4 часа в токе N_2, приливают за 30 мин. 244,5 *мл* р-ра 0,22 моля VIa в безводн. толуоле, кипятят 19 час., промывают водой, толуольный слой экстрагируют разб. HCl, хлоргидрат, выделяющийся в виде маслянистого слоя, подщелачивают разб. р-ром NaOH и основание разгоняют, собирая фракцию 160°/0,02 *мм*. Выход α,α-дифенил-γ-[1-(1-азаспиро-[4,5]-декан)]-бутиронитрила (XII) 47,2%, т. пл. 90—92° (из *изо*-C_3H_7OH). Из влажного толуола, из которого был выделен маслянистый хлоргидрат, выкристаллизовывается дигидрат хлоргидрата XII (7%), т. пл. 123—128° с повторным плавлением при 195—197° (из *изо*-C_3H_7OH). 0,0915 моля XII в 5,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 55 *мл* воды нагревают 4 часа при ~100°, через ~18 час. выливают на лед, прибавляют эфир, водн. р-р подщелачивают NH_4OH и получают α,α-дифенил-γ-[1-(1-азаспиро-[4,5]-декан)]-бутирамид (XIII), выход 66,8%, т. пл. 169,5—172° (из 80%-ного сп.); хлоргидрат XIII, т. пл. 212,5—214,5° (при медленном нагревании; плавится немедленно при опускании капилляра в прибор, нагретый до 175°). Из 0,02 моля XIII в 50 *мл* CH_3OH и 16 *г* CH_3Br через 4 дня при ~20° получают бромметилат XIII, выход 93,7%, т. пл. 200—202°. 0,22 моля XIII и 0,025 моля $NaNH_2$ в 75 *мл* безводн. толуола кипятят 2 часа, охлаждают льдом, приливают за 30 мин. 0,024 моля CH_3Br в 35 *мл* толуола, перемешивают 3 часа при ~20° и получают α,α-дифенил-γ-[1-(1-азаспиро-[4,5]-декан)]-N-метилбутирамид, который выделяют в виде хлоргидрата, выход 63,4%, т. пл. 186—188° (из $CH_3COC_2H_5$). 0,06 моля $(C_6H_5)_2CHCON(CH_3)_2$, 100 *мл* безводн. толуола и 0,068 моля $NaNH_2$ кипятят 2 часа в токе N_2, приливают за 20 мин. 72,2 *мл* толуольного р-ра 0,065 моля VIa, кипятят 1 час и через ~18 час. выделяют α,α-дифенил-γ-[1-(азаспиро-[4,5]-декан)]-N,N-диметилбутирамид (XIV), выход 46,6%, т. пл. 149—152° (из *изо*-C_3H_7OH и из бзл.). Маточные р-ры после перекристаллизации XIV подкисляют 48%-ной HBr и полученный смолистый бромгидрат XIV кристаллизуют из $CH_3COC_2H_5$-ацетона, выход 17,5%, т. пл. 103—110° (разл.; из $CH_3COC_2H_5$), кристаллизуется с 1 молекулой ацетона; бромметилат (из XIV и CH_3Br в смеси ацетона с CH_3OH при ~20°, 3 дня), выход 98,8%, т. пл. 191—193° (из CH_3OH). 0,07 моля фенотиазина (XV), 100 *мл* безводн. толуола и 0,075 моля $NaNH_2$ кипятят 2 часа в токе N_2, приливают за 15 мин. 83,3 *мл* толуольного р-ра 0,075 моля VIa, кипятят 19 час., промывают водой и взбалтывают со смесью 400 *мл* воды и 15 *мл* конц. HCl. Получают хлоргидрат 10-(β-[1-(1-азаспиро-[4,5]-декан)]-этил)-XV, выход 91,3%, т. пл. 120—130° (разл.; из воды, моногидрат). 0,05 моля 2-хлор-XV, 0,053 моля $NaNH_2$ и 75 *мл* безводн. толуола кипятят 2 часа в токе N_2, прибавляют за 10 мин. р-р VIIIa (из 0,053 моля VIII) в 100 *мл* толуола, кипятят 8 час. и получают 10-(γ-[1-(1-азаспиро-[4,5]-декан)]-пропил)-2-хлор-XV, выход 74%, т. пл. 114—116° (из этилацетата). При испытании на собаках оказалось, что атропиновый индекс (АИ) бромметилата XIII ~ 0,5, а у хлоргидратов IX, X и XI и бромметилатов IX и X он < 0,15. АИ бромметилата α,α-дифенил-γ-(2,2-диметилпирролидил-1)-бутирамида равен 4. Г. Браз

17932. Синтез 2-карбоксипиррола из D-глюкозамина и пировиноградной кислоты; его отношение к строению нейраминовой кислоты. Готшальк (The synthesis of 2-carboxypyrrole from D-glucosamine and pyruvic acid: its bearing on the structure of neuraminic acid. Gottschalk Alfred), Arch. Biochem. and Biophys., 1957, 69 Compl., 37—44 (англ.)

Конденсацией по Кнорру D-глюкозамина (I) с пировиноградной к-той (II) получен 2-карбоксипиррол (III), что в соответствии с другими свойствами N-ацетилнейраминовой к-ты позволяет считать ее продуктом альдольной конденсации N-ацетил-D-глюкозамина и II (см. РЖХимБх, 1956, 14243). К кипящему в атмосфере N_2 р-ру 5,07 *г* II в 80 *мл* воды добавляют $Ba(OH)_2$ до pH 11, приливают по каплям хлоргидрат I в 15 *мл* воды, поддерживая постоянство pH добавлением $Ba(OH)_2$, кипятят 75 мин., оставляют на 24 часа при 0°, фильтруют, р-р концентрируют, подкисляют 2 н. H_2SO_4 и извлекают эфиром III, выход 20%, т. пл. 206—207° (разл.; из эф.). Л. Щукина

17933. Химия индола. X. Основания Манниха из 3-замещенных индолов. Тезинг, Бингер (Beiträge zur Chemie des Indols, X. Mannich-Basen aus 3-substituierten Indolen. Thesing Jan, Binger Paul), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1419—1424 (нем.)

При аминометилировании 3,3′-дииндолилметана (I) формалином и $NH(CH_3)_2$ образуется 1-диметиламинометил-3-скатилиндол (II), при дальнейшем действии CH_2O и $NH(CH_3)_2$ превращающийся в *бис*-(1-диметиламинометилиндолил-3)-метан (III). 3-бензилиндол

(IVа), β-индолилальдегид (IVб) и грамин (IVв) в аналогичных условиях также дают соответствующие 1-диметиламинометилпроизводные (Vа—в), а 1,3-диметилиндол (VI) образует 2-диметиламинометил-1,3-диметилиндол (VII), метосульфат которого, т. пл. 158° (из абс. сп.-тетрагидрофурана), превращается при гидрировании в CH_3OH над 10%-ным Pd/C в 1,2,3-триметилиндол; пикрат, т. пл. 150° (из сп.), а при кипячении 2 часа с 3 молями NaCN в $CH_2OHCH_2OC_2H_5$ — в (1,3-диметилиндолил-2)-ацетонитрил, т. пл. 108° (из циклогексана). 0,02 моля I в 40 *мл* спирта, 0,02 моля 3%-ного CH_2O и 0,02 моля 33%-ного р-ра $NH(CH_3)_2$ нагревают 10 мин. при 70—75° и отделяют II, выход 80%, т. пл. 112° (из сп.). Аналогично (нагревание 3 часа) получают III, т. пл. 71,5—72° (из петр. эф.), а из IVа—Vа, выход 80%; бромгидрат, т. пл. 157° (из сп.); йодметилат (ИМ), т. пл. 225—235°; пикрат, т. пл. 96,5—97° (из сп.); IVб кипятят 4 часа с 3-кратным избытком CH_2O и $NH(CH_3)_2$ в спирте и выделяют Vб, выход 91%; ИМ, т. пл. 194° (из CH_3OH). Для получения Vв, дийодметилат, т. пл. 200° (разл.; из CH_3OH); дипикрат, т. пл. 159° (из CH_3COOH), применяют двойной избыток реагентов в спирте. 0,04 моля VI, 0,12 моля 30%-ного CH_2O, 0,12 моля 33%-ного р-ра $NH(CH_3)_2$ в 30 *мл* CH_3COOH нагревают 2 часа при 90°, разбавляют водой, подщелачивают и извлекают эфиром VII, выход 45—50%, т. кип. 102—103°/0,005 *мм*; пикрат, т. пл. 163° (из воды). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 54391. Л. Щукина

17934. **Индолы. Часть II. Строение димера индола. Часть III. Строение «динитрозоиндола» Цатти и Ферратини. Х о д с о н, С м и т** (Indoles. Part II. The structure of indole dimer. Part. III. The structure of Zatti and Ferratini's «dinitrosoindole». H o d s o n H. F., S m i t h G. F.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3544—3545; 3546—3548 (англ.)

II. Приведенным ниже рядом превращений подтверждено строение описанного ранее (РЖХим, 1956, 834.) димера индола (I) как 2-(индолил-3′)-индолина: I → йодметилат 1-метил-I (II) → 3-(2′-диметиламиностирил)-индол (III) → 1-(индолил-3′)-2-(2′-диметиламинофенил)-этиленгликоль (IV) → 3-формилиндол (V) + + *о*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (VI); VI → *о*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2OH$ (VII). Смесь 3 *г* I, 100 *мл* сухого ацетона, 10 *г* CH_3J и 10 *г* K_2CO_3 кипятят 6 час., упаривают в вакууме и остаток промывают эфиром и водой; получают II, выход 86%, т. пл. 195—197° (из CH_3OH). Смесь 2,83 *г* II и 100 *мл* 15%-ного р-ра NaOH в водн. спирте кипятят 15 мин., упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 30 *мл* воды и извлекают эфиром III, выход 1,92 *г* (неочищ.); пикрат, т. пл. 145—149° (из ацетона). Р-р 62,5 *мг* III в 2 *мл* абс. эфира, содержащего 3 капли C_5H_5N, обрабатывают при 0° 100 *мг* OsO_4 в 10 *мл* абс. эфира, оставляют на ~12 час. при ~20° осадок промывают на фильтре эфиром, растворяют в 15 *мл* CH_2Cl_2, взбалтывают с 20 *мл* 10%-ного водн. р-ра маннита, содержащего 1% KOH, и из органич. слоя получают IV, выход 70,5%, т. пл. 183—185° (из CH_3OH). Р-р 80 *мг* IV в разб. спирте обрабатывают при 0° р-ром 70 *мг* $NaJO_4$ в 1 *мл* воды, оставляют на 2 часа при 0°, упаривают в вакууме, к остатку прибавляют 5 *мл* воды и извлекают эфиром V, выход 82% и 18,5 *мг* VI, из которого при восстановлении $NaBH_4$ получают VII. Последний идентичен с в-вом, получаемым при восстановлении *о*-$(CH_3)_2NC_6H_4COOCH_3$ с помощью $LiAlH_4$, выход 96%, т. кип. 115°/8 *мм*; пикрат, т. пл. 129—130° (из сп.).

III. Показано, что УФ-спектр «динитрозоиндола» (VIII), образующегося наряду с 1-(индолил-3′)-3-оксиминоиндоленином при нитрозировании индола (IX) (Zatti, Ferratini, Ber., 1890, 23, 2290), близок к сумме УФ-спектров скатола (X) и циклопентанспиро-2-(3-оксимино-1-нитрозоиндолина) (XI). С другой стороны УФ-спектр 3-оксимино-1-нитрозо-2-(1′-нитрозоиндолил-3′)-индолина (XII), полученного при нитрозировании VIII, почти совпадает с суммой спектров XI и N-нитрозо-X (XIII). На этом основании VIII приписано строение 1-нитрозо-3-оксимино-I (XIV) и предложен следующий механизм его образования: 3-нитрозоиндоленин + IX → [3-нитрозо-I] → 3-оксимино-I → XIV. К р-ру 1,3 *г* X в 12 *мл* 90%-ной CH_3COOH каплями прибавляют при 0° р-р 2 *г* $NaNO_2$ в 4 *мл* воды, оставляют на 15 мин. при ~ 20°, выливают в насыщ. р-р $NaHCO_3$ и извлекают *н*-пентаном XIII, т. пл. 10—12°. К р-ру 0,16 *г* $NaNO_2$ в 1 *мл* воды прибавляют 0,35 *г* циклопентан-спиро-2-(3-оксиминоиндолина) в 5 *мл* CH_3OH, охлаждают до 0°, прибавляют 1 *мл* 2 н. HCl, оставляют на 30 мин. при 0° и разбавляют водой; получают XI, выход 78%, т. пл. 110—113° (из водн. CH_3OH или петр. эф.). К р-ру 0,5 *г* VIII в 6 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 6 *мл* 95%-ной CH_3COOH прибавляют при 0° р-р 0,35 *г* $NaNO_2$ в 1 *мл* воды, оставляют на 1 час при 0°, выливают в 100 *мл* ледяной воды, осадок (0,48 *г*) извлекают 30 *мл* теплого C_6H_6, вытяжку упаривают в вакууме и остаток (0,26 *г*) растворяют при 50° в 4 *мл* спирта; получают 173 *мг* XII, т. пл. 130—132°. Часть I см. РЖХим, 1955, 45888. А. Травин

17935. **К изучению *о*-хинонов. X. Модельные реакции образования меланина. Х о р н е р, Ш т у р м** (Zur Kenntnis der *o*-Chinone X. Modellreaktionen zur Melaninbildung. H o r n e r L., S t u r m K.), Liebigs Ann. Chem., 1957, 608, № 1—3, 128—139 (нем.)

4-метил-5-(N-метиланилино)-*о*-бензохинон (см. сообщение IX, РЖХим, 1957, 44520), судя по УФ-спектрам (приведены кривые), является десвинилогом 4-метил-5-(β-индолил)-*о*-бензохинона (РЖХим, 1954, 35841). Сделана попытка автооксидацией замещ. пирокатехинов (ПК) синтезировать десвинилмеланины — аналоги меланина, являющегося продуктом окислительной полимеризации индол-*о*-хинона-5,6. При окислении 4-амино-ПК (1 моль O_2, pH 5—7) образуется черный 3,7-диоксифеназиндион-2,6 (I) $C_{12}H_6O_4N_2 \cdot H_2O$ (из водн. CH_3OH). В присутствии скелетного Ni в CH_3OH I поглощает 1 моль H_2, бесцветный продукт гидрирования окисляется на воздухе, образуя I. При восстановительном ацетилировании I образуется гексаацетат $C_{24}H_{22}O_{10}N_2$, т. разл. 192° (из бзл.); с $C_6H_5SO_2H$ I дает 1-(фенилсульфон)-2,3,6,7-тетраоксифеназин; его тетраацетат, т. пл. 257—258° (из сп. воды, 20 : 1). Окислением *п*-аминофенола (O_2 в присутствии тирозиназы, pH 7) получено в-во $C_{12}H_8O_4N_2 \cdot H_2O$ (из сп.), не идентичное с I. 4-амино-5-метил-ПК при pH 7 поглощает лишь 0,5 моля O_2, образуя *п*-хинонимид $C_7H_7O_2N$, при кристаллизации разлагается. 3-амино-ПК при поглощении 0,77 моля O_2 (pH 6) дает черный дегидрополимер $(C_6H_5O_3N)_n$. Приведены кривые УФ-спектров всех полученных продуктов окисления, синтетич. меланина (из 4,5-диоксиндола), продукта окисления 3,4-диокси-6-аминотриптамина, производных I и сульфона из 1-тиофенил-2,3-диметилфеназина. С. Давыдова

17936. **Производные индола. III. Синтез производных 6-окси-1,2,3,4-тетрагидрокарбазола. К о ч е т к о в Н. К., К у ч е р о в а Н. Ф., Е в д а к о в В. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 253—257

Осуществлен синтез аналогов эзерина — метилуретана (I) и диметилуретана 6-окси-9-метил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазола (II) по следующей схеме: конденсацией *п*-$C_2H_5OC_6H_4NHNH_2$ (III) с циклогексанолом (IV) получен 6-этокси-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол (V), который превращен в 9-метил-V (VI); из последнего получен 6-оксианалог VI (VII), который действием CH_3NCO превращен в I. Действием $(CH_3)NCOCl$

(VIII) на VII получен II. Установлено, что конденсация ароматич. аминов с 2-окси-IV (IX) в присутствии HCl не дает производных тетрагидрокарбазола. Вместо них образуются соответствующие 2-ариламиноциклогексаноны, строение которых подтверждается тем, что они образуют гидразоны, а при гидролизе распадаются на исходные продукты. Тетрагидрокарбазолы могут быть получены с невысоким выходом при проведении конденсации в присутствии $POCl_3$. Смесь 10 *г* *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (X), 10,6 *г* IX и 2 капель конц. H_2SO_4 нагревают 5 мин. при 145—155°, получают 2-*n*-толиламино-IV, выход 50%, т. пл. 109—111° (из CH_3OH); фенилгидразол, т. пл. 96—98° (из сп.). Аналогично получен 2-*n*-метоксифениламино-IV, выход 30%, т. пл. 104—105° (из CH_3OH, а затем из этилацетата); фенилгидразон, т. пл. 124—125° (из сп.). Смесь 2,15 *г* IX, 2 *г* X и 2 капель $POCl_3$ нагревают 10 мин. при 150—160°, получают 6-метиланалог V, выход 34%, т. пл. 142—143° (из CH_3OH). Аналогично получают 8-метил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол, выход 34%, т. пл. 94—96° (из CH_3OH), и 8-карбокси-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол, выход 18%, т. пл. 196—198° (из CH_3OH). Смесь 23,5 *г* III и 15,6 *г* IV нагревают 3—5 мин. при ~100°, дабавляют 350 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 9) и кипятят 1 час. получают V, выход 63%, т. пл. 102—103,5° (из 50%-ного CH_3OH). Смесь 15 *г* V, 75 *мл* ацетона, 68 *г* 66%-ного р-ра KOH и 45 *г* CH_3J кипятят при перемешивании 2 часа и выливают в воду, получают VI, выход 82%, т. пл. 89—90° (из CH_3OH). Смесь 1 *г* VI и 5 *мл* HBr (*d* 1,47) нагревают в запаянной ампуле 2 часа при 160—165°, отгоняют HBr, остаток растворяют в абс. спирте и добавляют эфир, получают 1,1 *г* бромгидрата VII, т. пл. 176—177° (разл.). Бромгидрат обрабатывают спирт. р-ром 0,22 *г* KOH, отделяют KBr и к фильтрату прибавляют равный объем воды, получают 0,55 *г* VII, т. пл. 101—102° (из 50%-ного CH_3OH). Смесь 2 *г* VII, 21 *мл* абс. C_6H_6, 1—2 *мг* Na и 2 *г* CH_3NCO оставляют на 3 суток при ~20°, получают I, выход 74%, т. пл. 167—168° (из абс. сп.). Смесь 0,5 *г* VII, 1,5 *г* VIII и 5 *мл* C_5H_5N нагревают 3 часа при 140—145°, упаривают в вакууме досуха, прибавляют 2 × 10 *мл* воды, упаривают, прибавляют 20 *мл* 10%-ного р-ра KOH и экстрагируют эфиром, получают II, выход 44%, т. пл. 151—153° (из CH_3OH). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 54405. Ю. В.

17937. 3-(N,N-диалкилкарбоксамидо)-пиперидиноалканы. Ласло, Уоллер (3-(N,N-dialkylcarboxamido) piperidinoalkanes. Lasslo Andrew, Waller Pauline D.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 837—839 (англ.)

В продолжение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1957, 41133) для изучения связи между строением и биологич. действием синтезированы производные пиридинкарбоновой-3 (I) и пиперидинкарбоновой-3 (II) к-т. 0,3 моля N,N-диэтиламида I (Ia) и 0,15 моля CH_2Br_2 в 200 *мл* безводн. C_6H_6 кипятят 51—94 часа и получают дибромид 1,1-*бис*-[3-(N,N-диэтилкарбоксамидо)-пиридиний]-метана (III), выход 60,5% (здесь и далее выход указан для неочищ. в-ва), т. пл. 214—215° (из сп.-этилацетата). 0,483 моля 1-бромдекана и 0,202 моля Ia нагревают при 93—95° или кипятят в 200 *мл* безводн. C_6H_6 34—35 час., р-р декантируют и осадок промывают эфиром; выход бромистого 1-децил-3-(N,N-диэтилкарбоксамидо)-пиридиния 95%, т. пл. 91—92° (из сп.-этилацетата). Аналогично III действием 0,15 моля 1,10-дибромдекана на 0,3 моля Ia получают дибромид 1,10-*бис*-[3-(N,N-диэтилкарбоксамидо)-пиридиний]-декана. Неочищ. в-во растворяют в 100—200 *мл* воды, промывают C_6H_6 и гидрируют 9 час. над Pt (из PtO_2) при ~20° и 3—3,5 *ат*. отгоняют воду в вакууме, остаток влаги удаляют азеотропной отгонкой с C_6H_6 и получают дибромгидрат 1,10-*бис*-[3-(N,N-диэтилкарбоксамидо)-пиперидино]-декана (IV), выход 97,7%, т. пл. 223—224° (из сп.-этилацетата). Аналогично IV синтезируют дибромгидраты 1,2-*бис*-[3-(N,N-диэтилкарбоксамидо)-пиперидино]-этана и 1,6-*бис*-[3-(N,N-диэтилкарбоксамидо)- пиперидино]-гексана, выход соответственно 51,1 и 64,7%, т. пл. 263—274° и 253,5—254,5°, а также соединения $(C_2H_5)_2NCOCH(CH_2)_3NRCH_2$ (V) (указано значение R, выход в % и т. пл. бромгидрата в °C): C_2H_5, 95, 135,5—136; C_6H_{13} 97,7, 175—176; $C_{10}H_{21}$, 66,3, 157,5—158. 0,402 моля бромциклопентана, 0,335 моля N,N-диэтиламида II, 0,449 моля безводн. K_2CO_3 и 150 *мл* безводн. C_6H_6 кипятят 124 часа, охлаждают, фильтруют, фильтрат промывают 40%-ным р-ром NaOH, бензольный р-р фракционируют и получают V (R — циклопентил), выход 74,5%, т. кип. 141—142°/0,35—0,37 *мм*, $n^{26}D$ 1,4950; хлоргидрат, т. пл. 161,5—162°. Сходным образом синтезируют V (R — циклогексил), выход 13,5%, т. кип. 152°/0,5—0,52 *мм*, $n^{27}D$ 1,4971. К 0,213 моля 1-метил-1,2,5,6-тетрагидропиридинкарбоновой-3 к-ты (VI) прибавляют 2,065 моля $SOCl_2$, постепенно нагревают до кипения, кипятят 16 мин., отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме, затем удаляют остаток $SOCl_2$ отгонкой с безводн. C_6H_6, суспендируют хлорангидрид VI в 200 *мл* безводн. C_6H_6 и при ~20° постепенно приливают р-р 2,219 моля $(CH_3)_2NH$ в 200 *мл* безводн. C_6H_6, перемешивают еще 2 часа при ~20° и 5 час. при 50—55°. Образующуюся пасту обрабатывают 40%-ным р-ром NaOH, извлекают C_6H_6, вытяжку фракционируют и получают N,N-диметиламид VI, выход 48,8%, т. кип. 96—98°/0,1—0,15 *мм*, $n^{26,5}D$ 1,5021; хлоргидрат, т. пл. 158,6—159,5°. Аналогично синтезируют N-монометиламид VI, выход 41%, т. кип. 129—131°/0,5 *мм*, $n^{27}D$ 1,5197; хлоргидрат, т. пл. 184—185°, и N-моноэтиламид VI, выход 42%, т. кип. 128—132°/0,09 *мм*, $n^{27}D$ 1,5107; хлоргидрат, т. пл. 163—164°. Г. Браз

17938. Исследование в ряду 4-фенилпиперидина. IV. Производные 4-фенил-4-формил-N-метилпиперидина, обладающие стрихниноподобным действием. Кьяварелли, Иорио, Сеттимь, Маринни-Беттоло (Ricerche nella serie della 4-fenil piperidina. Nota IV. Derivati della 4-fenil-4-formil-N-metil-piperidina ad azione stricnica. Chiavarelli Stefano, Iorio Maria Ada, Settimj Guido, Marini-Bettolo G. B.), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 4, 427—437 (итал.)

Продолжено исследование соединений, обладающих стрихниноподобным действием. Конденсацией 4-фенил-4-формил-N-метилпиперидина (I) с различными аминами или 4-фенил-4-аминометил-N-метилпиперидина (II) с альдегидами, синтезированы шиффовы основания (IIIa—ж); нагреванием (1,5 часа, 180°) 4 фенил-4-ацетил-N-метилпиперидина и II в присутствии $ZnCl_2$ синтезировано в-во (IV), т. кип. 180—200°/0,1 *мм*, т. пл. 91°; при восстановлении N-метил-4-(3,4-диметоксифенил)-(V) или N-этил-4-фенил-4-цианпиперидинов эфирным р-ром $LiAlH_4$ при —50° и —15° соответственно получены соединения (VIa) (т. кип. 228—235°/1 *мм*) и (VIб) (т. кип. 202—215°/01 *мм*); кроме того, нагреванием II с соответствующими хлоридами в ацетоне или без р-рителя получены соединения (VIIa), т. кип. 175—180°/0,4 *мм*, (VIIб), т. кип. 210—215°/0,5 *мм*, (VIIв), т. пл. 142—143°. Биологич. активностью обладают только производные I. Смесь 0,01 моля I с небольшим избытком амина, или II с соответствующим альдегидом нагревают несколько часов при 80—100° и выделяют (указаны в-во и т. кип. °C/*мм*): IIIa, 162/0,1; IIIб, 178/0,4; IIIв, 188/02; IIIг, 124/0,2; IIIд, 110—122/3; IIIe, 155—

160/0,15; IIIж, 234/0,1. К охлаждаемой смеси 83 *г* 3,4-диметоксифенилацетонитрила в 20 *мл* толуола и 85 *г* β,β'-дихлордиэтилметиламина в 0,2 *л* толуола добавляют 18 *г* NH_2Na в 50 *мл* толуола, размешивают 2 часа без охлаждения, нагревают 3 часа при 80°, затем кипятят 18 час. и выделяют **IV**, выход 39 *г*, т. кип. 164°/0,3 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 244° (из сп.); пикрат, т. пл. 212° (из сп.). К смеси 117 *г* цианистого бензила и 170 *г* *бис*-(β-хлорэтил)-N-этиламина в 1 *л* C_6H_6 добавляют (1 час, 30°) 120*г* NH_2Na, кипятят 1 час и

IIIа R = CH = $NCH_2CH_2C_6H_5$; **б** R = CH = NCH (CH_3) $CH_2C_6H_5$; **в** R = CH = $NCH_2CH_2C_6H_3$ (OCH_3)-3,4; **г** R = CH = N·$(CH_2)_3$·CH_3; **д** R = CH = NCH $(CH_3)_2$; **е** R = CH_2N = CHC_6H_5; **ж** R = CH_2N = $CHCH_2C_6H_5$; **IV а** R = CH_3; R' = H, R" = CH_3; **VIа** R = CH_3, R' = OCH_3, R" = H; **б** R = C_2H_5, R' = R" = H; **VII а** R = CH_2NHCH(CH_3) $CH_2C_6H_5$, **б** R = CH_2NHCH_2CH $(CH_2C_6H_5)_2$, **в** R = $CH_2NHCOCH$ $(CH_2C_6H_5)_2$.

выделяют **V**, выход 56 *г*; ХГ, т. пл. 212° (из сп.). Восстанавливают **IV** эфирным р-ром $LiAlH_4$ при 20° или **V** кипящим р-ром $LiAlH_4$ и получают N-метил-4-(3,4-диметоксифенил-(ХГ, т. пл. 234°) и N-этил-4-фенил-(т. кип. 109—111°/0,2 *мм*; ХГ, т. пл. 256°)-4-аминометилпиперидины. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 41132. Д. Витковский

17939. Реакции в пиридиновом ряду. I. Реакции пиридин- и хинолинальдегидов с пирролами и индолами. Штрелль, Цохер, Копп (Reaktionen in der Pyridinreihe. I. Die Umsetzung von Pyridin- und Chinolinaldehyden mit Pyrrolen und Indolen. Strell Martin, Zocher Anneliese, Kopp Erwin), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1798—1808 (нем.)

α-(**I**), β-(**II**) и γ-(**III**)-пиридинальдегиды при слабом нагревании с 2 молями 2,4-диметил-3-карбэтоксипиррола (**IV**) в присутствии спирт. р-ра HBr конденсируются в бромгидраты (БГ) [здесь и далее указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С (из сп.), а также т. пл. в °С (из сп.) выделенных из них оснований]: α-пиридил-(70, 213, 140—141), β-пиридил-(79, 227 (разл.), 193) и γ-пиридил-(73, 233 (разл.), 190)-*бис*-(3,5-диметил-4-карбэтоксипиррил-2)-метанов; 2-метил-3-карбэтокси-(**V**), 2,4-диметил-3-циан- и 2,4-диметил-3-карбэтоксипирролы в аналогичных условиях конденсируется с **I** в БГ α-пиридил-*бис*-(5-метил-4-карбэтоксипиррил-2)-(97, 210, 194), α-пиридил-*бис*-(3,5-диметил-4-цианпиррил-2)-(80, 246, 264) и α-пиридил-*бис*-(3,5-диметил-4-ацетилпиррил-2)-(80, 229, 155)-метанов соответственно; при этом не удается выделить пиридилпирролметенов, наличие которых в р-рах обнаруживается спектроскопич. измерениями. 6-метилпиридинальдегид-2 с **IV** дает БГ 6-метилпиридил-2-*бис*-(3,5-диметил-4-карбэтоксипиррил)-метана (85, 219, 195). Аналогичные продукты образуются и из незамещ. в β-положении пирролов и индолов; так из **I**—**III** и 2,4-диметил-5-карбэтоксипиррола получаются БГ α-пиридил-(77, 208,5), β-пиридил-(66, 203) и γ-пиридил-(77, 197) *бис*-(2,4-диметил-5-карбэтоксипиррил-3)-метанов; из **I**—**III** и 2-метилиндола (**VI**) — БГ α-пиридил-(96, 227 (разл.), 292), β-пиридил-(73, 190 (разл.), 261 (разл.) и γ-пиридил-(58, 245 (разл.), 256 (разл.; из CH_3OH)) -*бис*-(2-метилиндолил-3)-метанов. Пиридиндиальдегид-2,6 с **V** дает БГ 2,6-*бис*-[*бис*-(5-метил-4-карбэтоксипиррил)-метил]-пиридина (90, 180, 202). При конденсации **IV** или **VI** с α- или β-хинолинальдегидами получены сходно построенные БГ хинолил-2-[86, 169—171 (разл.), 211] и хинолил-4-[90, 228,5 (разл.; из CH_3OH)]- *бис*-(3,5-диметил-4-карбэтоксипиррил-2)-метанов и БГ хинолил-4-*бис*-(2-метилиндолил-3)-метана (83, 211). Л. Щукина

17940. Синтез азотсодержащих кетонов. VII. Ацилирование 4-пиколина. Осач, Левин (The synthesis of nitrogen-containing ketones. VII. A study of the acylation of 4-picoline. Osuch Carl, Levine Robert), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 939—943 (англ.)

В поисках путей получения 4-пиколилкетонов исследованы различные способы ацилирования γ-пиколина (**I**) в боковой цепи метиловым эфиром бензойной к-ты (**II**). C_6H_5MgBr, CH_3MgJ или C_2H_5MgBr, очевидно, не металлируют **I**, так как при нагревании смеси эфирных р-ров этих реагентов с **I** и **II** вместо ожидаемого 4-фенацилпиридина (**III**) образуется трифенилкарбинол (выход 58,8%), смесь диметилфенилкарбинола и α-метилстирола и диэтилфенилкарбинол (выход 86,6%) соответственно. При металлировании **I** эфирным р-ром 1 моля C_6H_5Li (независимо от порядка добавления реагентов) и последующем нагревании смеси с **II**, наряду с **III** (выход 12—32%, т. пл. 112—113,4°; пикрат, т. пл. 167,5—168,1°) образуются значительные кол-ва 2-фенил- (т. кип. 113—114°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 187,5—188,5°) и 2,6-дифенил- (т. кип. 188—190°/ /1,5 *мм*) -4-метилпиридинов. При применении *н*-C_4H_9Li образуются как в присутствии **II**, так и в его отсутствие, только 2-*н*-бутил-4-метилпиридин (**IV**), выход 36—40%, т. кип. 205—208°; пикрат, т. пл. 98,6—99°, 4,4'-диметил 2,2'-дипиридил, т. пл. 169,6—170,4°; пикрат. т. пл. 202—203°, и неидентифицированное в-во, т. кип. 148—180°/1,5 *мм*. Только при применении в качестве конденсирующих средств CH_3Li (см. Goldberg N., Levine R. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5217) или $NaNH_2$ ацилирование **I** эфирами к-т дает удовлетворительные результаты; этим путем получен с 50,8%-ным выходом **III** и кетоны 4-$C_5H_4NCH_2COR$ (перечисляются R, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С соответствующих кетонов и т. пл. в °С их пикратов): 4-пиридил, 116—116,8 (из петр. эф.); CH_3, 110—115/3—4, 155—155,4 (из сп.); C_2H_5, 86—88,5/1, 163,2—164 (из сп.); *изо*-C_3H_7, 95—97/1, 121—121,7 (из сп.); *трет*-C_4H_9, 41,8—42,2 (из петр. эф.), 157,3—157,8 (из сп.); строение **IV** подтверждено синтезом из C_6H_5Li, 2,4-лутидина и *н*-C_3H_7Br; аналогично из **IV**, C_6H_5Li и **III** получен α-(4-метилпиридил-2)-валерофенон, выход 59,7%, т. кип. 168—170°/1,5 *мм*. 0,4 моля **I** вносят в взвесь 0,4 моля $NaNH_2$ в 0,3 *л* жидкого NH_3, размешивают 15—20 мин., приливают 0,2 моля **II** в 30 *мл* эфира, размешивают 1 час, добавляют избыток NH_4Cl, отгоняют NH_3, заменяя его эфиром и выделяют как обычно **III**, выход 26,4 *г*; аналогично из γ-этилпиридина получают α-(пиридил-4)-пропиофенон, выход 84,8%, т. пл. 62,4—63° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 150,1—150,9° (из сп.). Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 54397. Л. Щукина

17941. О несимметричных производных метилендиамина. Бёме, Эйден (Über unsymmetrische Methylendiamin-Derivate. Böhme Horst, Eiden Fritz), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2873—2876 (нем.)

С целью получения несимметричных диаминов $R_2NCH_2NR'R''$ (**I**) изучена р-ция пиридинометанола (**II**) с $(C_6H_5CH_2)_2NH$ (**III**), $(CH_3)_2NH$ (**IV**) и $C_6H_5CH_2$-$NHCH_3$ (**V**). К 5,7 *г* **II** прибавляют каплями при −20° 9,8 *г* **III**, закристаллизовавшуюся массу промывают эфиром и отжимают на пористой глиняной пластинке; получают **I** [R_2N = пиперидил, R' = R" = $C_6H_5CH_2$) (**Iа**)], выход 82%, т. пл. 56° (из CH_3OH). Та же р-ция при ~20° приводит к **I** [R = R' = R" = $C_6H_5CH_2$) (**Iб**)], т. пл. 99—100° (из CH_3OH), которому ранее (Henry, Bull. Soc. chim. France, 1895, (3) 13, 158) было ошибочно приписано строение **Iа**. Последний, по-видимому, легко перегруппировывается в более устойчивые симметричные производные метилендиамина. К 11,5 *г* **II** постепенно прибавляют при охлаждении 47,5 *г* 9,4%-ного р-ра **IV** в воде, прибавляют свежепрокаленный K_2CO_3, извлекают эфиром и после отгонки р-рителя

получают вязкую жидкость, которая по данным элементарного анализа, ацидиметрич. титрования и определения CH_2O после гидролиза представляет собой I (R_2N = пиперидил, $R' = R'' = CH_3$). При перегонке продукта р-ции получены I ($R = R' = R'' = CH_3$), т. кип. 86°, и I ($R_2N = R'R''N$ = пиперидил) (Iв), т. кип. 104°/12 *мм*; пикрат, т. пл. 123° (из бзл.); дипикрат, т. пл. 108—112° (из бзл. и петр. эф.). При взаимодействии II с V получен Iв. А. Травин

17942. Йодпроизводные 3-оксипиридина. III. 5-метил-3-оксипиридин и его йодзамещенные производные. Боярская-Далиг (Pochodne jodowe 3-hydroksypirydyny. III. 5-metylo-3-hydroksypirydyna i jej jodopodstawione pochodne. Bojarska-Dahlig Halina), Roczn. chem., 1956, **30**, № 2, 475—482 (польск.; рез. русск., англ.)

Описан метод получения 5-метил-3-оксипиридина (I), заключающийся в сульфировании технич. смеси 3- и 4-пиколина (см. McElvain S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 2233), выделенной из фракции с т. кип. 142—145°, применяя оптимальные условия для 3-пиколина, при которых 4-пиколин должен одновременно уничтожаться. Из реакционной смеси выделяют К-соль, которую затем сплавляют с KOH. I неидентичен с 4-метил-3-оксипиридином (II), полученным при диазотировании 3-амино-4-метилпиридина (III). Прямым карбоксилированием I синтезирована, вероятно, 5-метил-3-оксипиридинкарбоновая-2(?) к-та (IV). I йодируют и получают 2,6-дийод-5-метил-3-оксипиридин (V). Действием $(CH_3CO)_2O$ на V получен его ацетат, а действием $(CH_3)_2SO_4$ — 3-метоксипроизводное. 93 *г* смеси 3- и 4-пиколина, 405 *г* 20%-ного олеума и 1,6 *г* Hg нагревают (220—230°, 16 час.), добавляют 2 *л* воды и $CaCO_3$, фильтруют, выпаривают до $^1/_5$ объема и добавляют K_2CO_3. Фильтрат выпаривают досуха, получая неочищ. К-соль 5-метилпиридин-3-сульфокислоты (VI). К 55 *г* KOH при т-ре 180° прибавляют полученную VI и нагревают (240°, 30 мин.), добавляют 500 *мл* воды, подкисляют конц. HCl и избыток нейтрализуют $NaHCO_3$, выпаривают досуха и извлекают ацетоном I, выход 14,3%, т. пл. 136—137° (из воды); пикрат, т. пл. 189—190° (из хлф.). Соединение I с $HgCl_2$, т. пл. 167,5—169° (разл.). 2,18 *г* I нагревают (215°, 6 час., 50 *ат* CO_2) с 4,14 *г* K_2CO_3, затем добавляют 20 *мл* воды и подкисляют конц. HCl, фильтруют и из фильтрата осаждают Cu-соль IV, которую разлагают H_2S. Выход IV 67%, т. пл. 230—230,5° (разл.; из воды). Из 2,18 *г* Na-соли I выход IV 34,5%. 1,08 *г* III в 5 *мл* воды и 1,25 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют $Ba(NO_2)_2$ при т-ре 0—5°, смесь выливают в 35 *мл* кипящей воды и нейтрализуют р-ром $Ba(OH)_2$ до pH 6. Осадок фильтруют и фильтрат подкисляют конц. HCl, нейтрализуют $NaHCO_3$, выпаривают досуха и извлекают ацетоном II, выход 71%, т. пл. 120—121° (из бзл.); пикрат, т. пл. 203—205° (из хлф.). Соединение II с $HgCl_2$, т. пл. 120—121°. 5,45 *г* I и 14,5 *г* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в 100 *мл* воды нагревают до 100° и добавляют р-р 26 *г* J_2, 26 *г* KJ в 50 *мл* воды и нагревают 1 час. После насыщения SO_2 отфильтровывают V, выход неочищ. 95%, т. пл. 217—218,5° (разл.; из сп. и сп.-бзл.). 3,61 *г* V и 13,8 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 10 час., добавляют 25 *мл* воды и нагревают (40°, 15 мин.), выход ацетата V 89,5%, т. пл. 147,5—149° (из сп.). 3,61 *г* V в 17,3 *мл* 1 н. NaOH и 3,61 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ (~20°, 15 час.) дают метиловый эфир V, выход 80%, т. пл. 149,5—150,5° (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 34395. W. Lewenstein

17943. Синтез соединений для химиотерапии туберкулеза. VII. N-окиси пиридина с серусодержащими заместителями. Гарднер, Уэнис, Ли (Synthesis of compounds for chemotherapy of tuberculosis. VII. Pyridine N-oxides with sulfur-containing groups. Gardner Thomas S., Wenis Edward, Lee John), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 984—986 (англ.)

В поисках новых противотуберкулезных соединений N-окись изоникотинамида дегидратирована кипячением с $POCl_3$ в соответствующий нитрил, т. пл. 229—230° (из хлф.), превращенный действием конц. метанольного р-ра NH_3 и H_2S в N-окись тиоизоникотинамида, т. пл. 205—206° (из воды); аналогично из N-окиси никотинамида получена N-окись тионикотинамида, т. пл. 161—164° (из воды). Амид пиколиновой к-ты (I — к-та) нагреванием (6 час. при 80°) с надуксусной к-той (II) в CH_3COOH окислен в амид N-окиси I, т. пл. 165—166° (из CH_3OH), кипячением 4 часа которого со смесью P_2O_5 с инфузорной землей в толуоле получен нитрил N-окиси I, т. пл. 122—123° (из эф.). Хлоргидрат (ХГ) N-окиси 4-аминопиридина кипячением 6 час. с NH_4CNS в спирте превращен в 1-окись 4-пиридилтиомочевины, т. пл. 126—127° (из ацетона). Нагреванием (4 часа) N-окисей 3-бромпиридина или 3,5-дибромпиридина (III) с тиомочевиной в спирте синтезированы бромгидраты 1′-окисей 2-(3-пиридил)-[т. пл. 145—147° (из сп.)] и 2-(5-бром-3-пиридил)-[т. пл. 162—163° (из сп.)]-2-тиопсевдомочевин. III окислен нагреванием с II в CH_3COOH в N-окись III, т. пл. 143—144° (из сп.). Тиоизоникотинамид [ХГ, т. пл. 231—232° (из сп.)] взаимодействием с разб. р-ром CH_2O при pH 7,5 превращен в гидрат N,N′-метилен-*бис*-тиоизоникотинамида, т. пл. 146—147° (из воды), а нагреванием с $CH_3CHBrCOOH$ в толуоле или с CH_3COCH_2Cl без р-рителя — в бромгидрат 5-метил-2-(4-пиридил)-4(5H)-тиазолона, т. пл. >250° (из сп.), и ХГ 4-метил-2-(4-пиридил)-тиазола, т. пл. 219—220° (разл.; из CH_3OH). 4-цианопиперидин, т. кип. 100°/7 *мм*, $n^{23}D$ 1,4741, полученный дегидратацией $POCl_3$ соответствующего амида, действием NH_3 и H_2S в метанольном р-ре превращен в тиоизонипекотинамид, т. пл. 173—174° (из воды). Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 8056. Л. Щукина

17944. N-окиси пиридинов и их свойства. Кокс (Pyridine N-oxides and their uses. Cox A. J.), Manufact. Chemist, 1957, **28**, № 10, 463—467 (англ.)

Краткий обзор способов получения N-окисей пиридиновых оснований и их солей, р-ций нитрования, галоидирования, сульфирования, ацетилирования и восстановления в исходные основания, а также применения в химии и биологии. Л. Щукина

17945. Получение 1-окисей некоторых замещенных пиридинов. Катрицкий (The preparation of some substituted pyridine 1-oxides. Katritzky A. R.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2404—2408 (англ.)

Синтезирован ряд 1-окисей пиридинов (I). Найдено, что I удобно характеризовать в виде пикролонатов (ПКР). 4-хлор-I (Iа), полученная по описанному ранее методу (РЖХим, 1954, 35856), имеет т. пл. 179,5—180° (разл.; из ацетона); пикрат (ПК), т. пл. 147,5—149°, ПКР, т. пл. 167—168° (разл.; все ПКР и ПК очищены перекристаллизацией из сп.). Расхождение т-ры плавления Iа с описанной другими авторами, вероятно, объясняется полиморфизмом. 1,23 *г* Iа кипятят 2 часа с р-ром C_2H_5ONa (из 0,23 *г* Na и 25 *мл* абс. спирта); выход 4-этокси-I (Iб) 70%, т. пл. 30—31° (из этилацетата, пластинки). В некоторых случаях Iб кристаллизуется в виде полиморфной модификации с т. пл. 124,5—126,5° (палочки) или ~85—95° (тонкие иглы); ПКР, т. пл. 190—192°; ПК, т. пл. 124—125,5°. 2 *г* Iа нагревают с 6 *мл* 30%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ (140°, 15 час.), выход 4-диметиламино-I 20%, т. пл. 95—96,5° (из этилацетата); ПК, т. пл. 182—184° (разл.), ПКР, т. пл. 213—218°. 5 *г* Iа и 18 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ осторожно нагревают до 105° и когда бурная р-ция прекратится, прибавляют 3 *г* Iа и нагревают при 105° еще 30 мин.; выход 4-гидразино-I (Iв) 58—85%, т. пл.

183—185° (взрывообразн. разл.; капилляр опущен при 175°, из сп.); ПК, т. пл. 192—193° (разл.; капилляр опущен при 170°); ПКР, т. пл. 208—210° (разл.). Iв дает с ацетофеноном гидразин, т. пл. 243—245° (разл.; из сп.). При нагревании 2,6 *г* Iа с 12 *мл* анилина (115°, 18 час.) образовался 4-анилинопиридин, выход 6%, т. пл. 173,5—176° (из сп. + вода, 1 : 3). 6,6 *г* этилового эфира (ЭЭ) изоникотиновой к-ты, 40 *мл* CH_3COOH и 7 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают ~12 час. при 70°, выход 4-карбэтокси-I 82%, т. пл. 63,5—65° (из петр. эф.); ПКР, т. пл. 121—122° (разл.). Аналогично синтезированы следующие I [приведены заместители, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. ПКР в °С (разл.)]: 4-ацетил, 84, 132,5—135 (из этилацетата), 138—139 (динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 255—259° [разл.; из CH_3COOH]); 3-карбэтокси, 85, 100,5—102,5 (из этилацетата), 131—131,5; 3-ацетил, —, 145—147 (из CH_3OH), —, (ДНФГ, т. пл. 252—256° (разл.; из CH_3COOH), ПК, т. пл. 122—123,5°, мето-*п*-толуолсульфонат (МПТ), т. пл. 115—117° (из этилацетата-сп., 6 : 1)). Из 4-метил-I и незамещ. I (Iг) получены ПКР, т-ра плавления соответственно 180—181° и 182—184°. 4,7 *г* ЭЭ 3-пиридилуксусной к-ты, 30 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают 36 час. при 60° и получают соответствующую I, выход 47%, т. пл. 100,5—102° (из этилацетата); ПКР, т. пл. 154—154,5°. Метиловый эфир 4-пиридилуксусной к-ты при окислении CH_3COOOH дает лишь 4-карбэтокси-I, выход небольшой, т. пл. 263—265°. 3-метил-4-нитро-I (Iд) нагревают с $(CH_3CO)_2O$ и $(CH_3)_2NC_6H_5$, как описано для 4-нитро-I (см. ссылку выше), и получают 4-окси-3-метил-I, т. пл. 224—226° (разл.; из сп.). Из Iд действием CH_3COCl аналогично Iа синтезируют 4-хлор-3-метил-I (Iе), выход 93%, т. пл. 122—123° (из этилацетата); ПКР, т. пл. 173—175° (разл.). При действии $C_6H_5CH_2ONa$ в $C_6H_5CH_2OH$ на Iд, в отличие от 4-нитро-I, не удалось выделить соответствующее 4-бензилоксипроизводное. Из Iе подобно аналогам, не содержащим CH_3-группы, синтезированы следующие I [указаны заместители, т. пл. в °С (р-ритель)]: 4-метокси-3-метил, 80,5—82,5 (этилацетат); 4-этокси-3-метил, 134—135 (бзл.); 4-бензилокси-3-метил, 64—65 (с последующим затвердеванием и повторным плавлением при 128—130°; бзл.); 3-метил-4-морфолинил, 107—109,5 (ацетон); 4-гидразино-3-метил, 187—188 (разл.; сп.), ПК, т. пл. 185—186° (разл.), ПКР, т. пл. 187—188° (разл.). Действием тиомочевины на Iе получен хлористый (3-метил-I)-4-тиуроний, т. пл. 130—131,5° (из сп.). 4,75 *г* Iг и 9,3 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2OCH_3$ нагревают 5 час. при 110°; выход МПТ Iг 74%, т. пл. 86—90° (из сп.-этилацетата). Аналогично из 2-метил-I (Iж) и 4-метил-I (Iз), не дающих йодметилатов, получены МПТ, выход 68%, т. пл. 109—112° (из сп.-этилацетата) и выход 86%, т. пл. 154,5—155,5° (из сп.-этилацетата) соответственно. 5 ммолей МПТ Iг смешивают с 10 *мл* воды и 3 *мл* 2,5 н. NaOH и отгоняют почти досуха. Из дистиллата в виде ПК (выход 56%) или ПКР (выход 57%) выделен пиридин. Сходным образом из МПТ Iж получен α-пиколин, выход в виде ПК 64% или в виде ПКР 67%, из МПТ I 3 — γ-пиколин, выход в виде ПК 85%. Г. Браз

17946. Шиффовы основания из изониазида. **Бос** (Schiff's bases from isoniazid. Bose Arun), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC 16, № 7, B323—B324 (англ.)

Взаимодействием эквимолярных кол-в азида изоникотиновой к-ты с RCHO в разб. спирте синтезированы соответствующие шиффовы основания анисового [т. пл. 172—174° (из сп.)], коричного [т. пл. 202—204° (из сп.)], вератрового [т. пл. 186—188° (из сп.)] и муравьиного (I) [т. пл. 173—175° (из ацетона)] альдегидов и ванилина, т. пл. 228—230° (из сп.). I, по-видимому, имеет строение $CH_2(NHNHCOC_5H_4N)_2$. Л. Щукина

17947. О новых фармакологически активных амидах и эфирах никотиновой кислоты. **Понграц, Цирм** (Über neue pharmakologisch wirksame Amide und Ester der Nicotinsäure. Pongratz Alfred, Zirm Konrad L.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 3, 330—335 (нем.)

Взаимодействием ангидрида (I) или хлоргидрата хлорангидрида (II) никотиновой к-ты (III — к-та) с 7-β-оксиэтилтеофиллином (IV), морфином (V), *n*-фенетидином (VI), 4-аминоантипирином и *n*-NH_2-$C_6H_4COOC_2H_5$ синтезированы (с выходом 70—90%) эфиры и замещ. амиды III. Смесь 30 *г* I и 22,5 *г* IV нагревают 1,5 часа при 150—160°, растворяют в 300 *мл* горячей воды и обрабатывают $NaHCO_3$; получают эфир III и IV (VII), т. пл. 151—152° (из абс. сп.); VII получают также из 51 *г* II и 67,2 *г* IV в 102 *мл* C_5H_5N (VIII) после 80—90 мин. нагревания при ~100°. Смесь 11,2 *г* тригидрата хлоргидрата V (IX), высушенного при 100°, и 60 *г* I нагревают 80 мин. при 120—135°, получают диникотиновый эфир V (X), т. пл. 175—175,5° (из сп.); X получают также из 8 *г* высушенного IX и 40 *г* II в 60 частях VIII после 6—8 час. перемешивания при 25—30°. Смесь 25 *г* I и 14 *г* VI нагревают 1 час при 140—150°, получают N-(*n*-этоксифенил)-никотинамид (XI), т. пл. 172—173° (из сп.). Аналогично (2 часа нагревания при 120—140°) получают 4-никотиноиламиноантипирин (XII), т. пл. 252—253° (из сп.). 54 *г* II постепенно добавляют к 44,1 *г* VI в 48 *г* VIII и оставляют на 1 час; получают XI. Аналогично получают XII и этиловый эфир 4-никотиноиламинобензойной к-ты, т. пл. 127,5—128° (из сп.). Н. Швецов

17948. Азахиноны. I. Окисление некоторых окси- и аминопиридонов. **Бойер, Кругер** (Azaquinones. I. Oxidation of certain hydroxy- and aminopyridones. Boyer J. H., Kruger S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3552—3554 (англ.)

При окислении 2-окси-3-аминопиридина (I) и 2-окси-5-аминопиридина (II) действием MnO_2, CrO_3 или лучше $KBrO_3$, взятыми в недостаточном кол-ве, I и II гидроксилируются в α-положение и превращаются в 3-аза-4-оксихинон-1,2 (III) и 3-аза-2-оксихинон-1,4 (IV), являющиеся таутомерными соединениями. III, как и IV, выделен в виде хингидрона (V) с 2,3,6-триоксипиридином. При восстановительном ацетилировании V образуется 2,3,6-триацетоксипиридин (VI). Окисление 5-метил-I (Iа) и 3-метил-II (IIа) приводит к 5-метил-III (IIIа) и 5-метил-IV (IVа), являющимися таутомерными соединениями, выделенными в виде хингидронов IIIа · Iа или IVа · IIа. Продукт конденсации IIIа · Iа с $C_6H_5NHNH_2$ идентичен в-ву, полученному из C_6H_5NH-NH_2 и 5,-дибром-2,6-диоксо-3-метил-1,2,5,6-тетрагидропиридина (таутомерной формы). Это подтверждает, что при окислении Iа и IIа происходит гидроксилирование в α-положение. I и II получены в виде хлоргидратов восстановлением соответственно 3-нитро-2-оксипиридина и 5-нитро-2-оксипиридина Sn + HCl (к-той) с выходом 85—90% по методу, описанному для 3-нитро-4-оксипиридина (Crowe W., J. Chem. Soc., 1925, 127, 2028). 0,02 моля хлоргидрата II в 25 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают до прекращения выделения HCl, выливают на 50 *г* льда, прибавляют при перемешивании и т-ре ⩽5° 6,6 ммоля $KBrO_3$ в 25 *мл* воды и выдерживают несколько часов при 3—5°. Выделившийся пурпурный осадок извлекают в аппарате Сокслета абс. спиртом и получают V, т-ра разложения неопределенная, > 300° (из $HCON(CH_3)_2$). Из спирт. вытяжки выделяют в-во, идентичное V, отличающееся от него лишь растворимостью в спирте, общий выход V 70%. Аналогичным образом 6,6 ммоля хлоргидрата I нагревают с 10 *мл* конц. H_2SO_4 до прекращения выделения HCl, окисляют при —20° действием 3 ммолей CrO_3 в 5 *мл* H_2SO_4 и по-

лучают с выходом 62% V, который можно разделить на растворимую и нерастворимую фракции. Смесь 0,8 ммоля любой из фракций V нагревают на водяной бане с 0,5 *г* Zn-пыли и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ до образования однородного р-ра и получают VI, выход 75% (неочищ.), который хроматографируют на Al_2O_3, т. пл. 159° (из сп.). Окисление 2,3-диоксипиридина MnO_2 или $KBrO_3$ приводит к V. Нитрованием 2-амино-5-метилпиридина с последующим диазотированием и гидролизом получают 2-окси-3-нитро-5-метилпиридин, выход 38%, т. пл. 253—255°. 0,2 моля последнего суспендируют в 400 *мл* 2%-ной CH_3COOH, прибавляют Fe-стружку и нагревают до исчезновения окраски нитропроизводного. Р-р нейтрализуют $CaCO_3$, фильтруют в горячем состоянии, прибавляют к фильтрату при охлаждении льдом избыток $(CH_3CO)_2O$ и выделяют 2-окси-3-ацетамидо-5-метилпиридин (VII), выход 67%, т. пл. 253° (из сп.). Аналогично из 2-амино-3-метилпиридина через 2-окси-3-метил-5-нитропиридин (выход 71%) получен 2-окси-3-метил-5-ацетамидопиридин (VIII), выход 69% (неочищ.), т. пл. 247° (из сп.). Суспензию 18 ммолей VII в 50 *мл* 16%-ной (по объему) H_2SO_4 нагревают 5 мин. при 95—100°, охлаждают до 25°, приливают 6 ммолей $KBrO_3$ в 25 *мл* воды, поддерживая т-ру $< 40°$, и получают хингидрон **IIIa·Ia** с неопределенной т. разл. $> 300°$. Суспензию 8 ммолей последнего смешивают с 0,05 моля $C_6H_5NHNH_2$ в миним. кол-ве 10%-ной CH_3COOH, нагревают 6 час. до перехода окраски из пурпурной в бурую, охлаждают и отделяют монофенилгидразон **IIIa** $\rightleftarrows$ **IVa**, выход 67%, т. пл. 254° (разл.; из сп.). При окислении **VIII** в условиях, указанных для **VII**, получают хингидрон **IVa·IIa**, т. разл. $> 300°$ (из диоксана). Р-р 0,02 моля 3-нитро-4-хлорпиридина и 0,04 моля NaN_3 в смеси 23 *мл* CH_3OH и 2 *мл* воды нагревают 10 мин. при 35—40° и выделяют 3-нитро-4-азидопиридин, выход 76,5%, т. пл. 89° (разл.). Это в-во при нагревании $> 90°$ разлагается с образованием масла, которое затвердевает, после чего не плавится $< 300°$. Г. Браз

17949. Восстановление в жидком аммиаке. X. 1,2-дигидрохинолин. Хюккель, Хагедорн (Reduktionen in flüssigem Ammoniak. X. Das 1,2-Dihydrochinolin. Hückel Walter, Hagedorn Lieselotte), Chem. Ber., 1957, 90, № 5, 752—754 (нем.)

1,2-дигидрохинолин (I) получен восстановлением хинолина (II) Na в жидком NH_3. К 500 *мл* жидкого NH_3 при −65° приливают в токе N_2 12,9 *г* II в 20 *мл* абс. эфира и за 1 час прибавляют 4,6 *г* Na. Для успеха р-ции важно исключить доступ O_2 воздуха. Перемешивают, пока окраска образующегося динатриевого производного II перестанет углубляться, затем еще 2 часа, прибавляют 11 *г* NH_4Cl, перемешивают 30 мин., испаряют NH_3 в токе N_2, фильтруют и выделяют из эфирного р-ра 9,9 *г* I, т. пл. 72° (из циклогексана); бензоильное производное, т. пл. 89°. Для сравнения II гидрируют в спирте над скелетным Ni, 6,65 *г* неочищ. продукта р-ции нагревают с 2,43 *г* 90%-ной HCOOH до 120°, отгоняя воду в вакууме каждые 10 мин. и фракционируют. Получают 3,7 *г* тетрагидрохинолина, т. пл. 24°. К 74 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHC_6H_5$ в 150 *мл* 2 н. NaOH прибавляют 32,5 *г* $ClCH_2CH_2COOH$ в 150 *мл* 2 н. NaOH, нагревают 5 час. при 124° (т-ра бани), выливают в ледяную воду, фильтруют и подкисляют до pH 5; выход *n*-$CH_3C_6H_4SO_2N(C_6H_5)CH_2CH_2COOH$ (III) 42%, т. пл. 144° (из толуола). III может быть синтезирована также другим путем: присоединением анилина к $CH_2{=}CHCOOCH_3$ получают $C_6H_5NHCH_2CH_2COOCH_3$, выход 72%, т. пл. 36—38° (неочищ.). При действии на последний *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине образуется *n*-$CH_3C_6H_4$-$SO_2N(C_6H_5)CH_2CH_2COOCH_3$, выход 97%, т. пл. 42—45° (неочищ.), который гидролизуют спирт. KOH; выход III 86%. 6,4 *г* III растворяют в 50 *мл* безводн. ксилола, прибавляют 5,6 *г* P_2O_5 и выдерживают 2 часа при 138° (т-ра бани), причем т-ра паров в реакционном сосуде должна быть 105°. Ксилол отгоняют с паром и остаток нейтрализуют сухим Na_2CO_3; выход 4-кето-1-(*n*-толуолсульфонил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина 41,6%, т. пл. 140—141° (из CH_3OH). Последний гидролизуют смесью лед. CH_3COOH и HCl (к-ты) и получают 4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, выход 94%, т. пл. 43—44°. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 34384. Г. Браз

17950. Об окислении некоторых диметилхинолинов двуокисью селена. Сейхан (Notiz über die Oxydation einiger Dimethyl-chinoline mit Selendioxyd. Seyhan Muvaffak), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1386—1388 (нем.)

При окислении 2,8- и 2,5-диметилхинолинов (I и II) SoO_2 как и в случае 2,7- (см. РЖХим, 1957, 15382), а также 2,3-, 2,4- и 2,6-диметилхинолинов, затрагивается лишь CH_3-группа в положении 2. 3 *г* SeO_2 растворяют в 25 *мл* диоксана, содержащего 4% воды, прибавляют 1,7 *г* I (т. кип. 120°/15 *мм*), кипятят 1,5 часа, фильтруют и отгоняют с паром диоксан и 8-метилхинолинальдегид-2, выход 47%, т. пл. 81° (из 50%-ного сп.); 4-нитрофенилгидразон (НФГ), т. пл. 251—252° (разл.; из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 256—257° (разл.; из сп.). Аналогичным образом из 1,5 *г* II при действии 2,5 *г* SeO_2 получают 65 *мг* 5-метилхинолинальдегида-2 (III), т. пл. 78—79°; НФГ, т. пл. 247—248° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 279—280° (разл.; из сп.). Окисление 2,5 *г* II действием 4 *г* SeO_2 в 25 *мл* ксилола (130—135°, 1 час) приводит к образованию 60 *мг* III, который выделяют из отогнанного с паром дистиллата. Оставшийся после отгонки с паром р-р упаривают и получают 110 *мг* 5-метилхинолинкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 110—112° (из 50%-ного сп.). Г. Браз

17951. Синтез хинолизидинкарбоновой-1 (DL-лупининовой) кислоты. Винтерфельд, Аугштейн (Synthese der Chinolizidin-carbonsäure-(1) (DL-1-Lupininsäure). Winterfeld Karl, Augstein Joachim), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 863—867 (нем.)

Этиловый эфир δ-фенокси-α-(пиперидил-2)-валериановой к-ты (I) превращен в бромгидрат δ-бром-α-(пиперидил-2)-валериановой к-ты (II), который при действии C_2H_5OK дал хинолизидинкарбоновую-1 к-ту (III) с т. пл. 178—180° (IIIa). Этиловый эфир δ-бензилокси-α-(пиперидил-2)-валериановой к-ты (IV) при действии PBr_3 замкнулся в III с т. пл. 260—261° (разл.) (IIIб). Расхождение в т-рах плавления IIIa и IIIб объясняется преимущественным образованием в каждом случае одной из двух возможных диастереомерных форм. Этиловый эфир δ-фенокси-α-(пиридил-2)-валериановой к-ты (т. кип. 201—203°/0,7 *мм*), полученный с выходом 33% по Клемо (J. Chem. Soc., 1937, 968), гидрируют 24 часа, как было указано ранее (см. ссылку выше), но при 40° и получают I, выход 92%, т. кип. 179—180°/0,2 *мм*. 54 *г* I нагревают с 400 *мл* 66%-ной HBr (40°, 12 час.), упаривают и остаток кипятят 3 часа с ацетоном; выход II 10 *г*, т. пл. 162—178° (из CH_3OH). 3 *г* II в 25 *мл* абс. спирта нагревают 4 часа с р-ром C_2H_5OK (из 1,5 *г* K и 25 *мл* абс. спирта) и получают IIIa; в-во гигроскопично; хлораурат, т. пл. 171—182° (из разб. HCl). 240 *г* $HO(CH_2)_3OH$ нагревают до 125° с 24 *мл* воды и 200 *мл* ксилола, быстро прибавляют небольшими порциями 25 *г* Na, затем при 120° приливают 150 *г* $C_6H_4CH_2Cl$, нагревают 15 мин. при 130°, охлаждают до 60°, фильтруют и ксилольный слой фракционируют, выход $HO(CH_2)_3OCH_2C_6H_5$ (IV) 68%, т. кип. 151—153°/23 *мм*. Действием $SOCl_2$ из IV получен $Cl(CH_2)_3OCH_2C_6H_5$, выход 78%, т. кип. 131—133°/20 *мм*. Р-р 11,1 *г* $Cl(CH_2)_3OCH_2C_6H_5$ в ксилоле нагревают до кипения, постепенно прибавляют 124 *г* K-производного этилового эфира (пиридил-2)-уксусной к-ты в 100 *мл*

абс. ксилола, нагревают 1,5 часа и выделяют этиловый эфир δ-бензилокси-α-(пиридил-2)-валериановой к-ты (V), выход 39%, т. кип. 178—182°/0,6 *мм*. 30,4 *г* **V** гидрируют в 500 *мл* лед. CH_3COOH над 0,1 *г* PtO_2 (50°, 0,2 *ати*, 30—40 час.) и из упаренного фильтрата после подщелачивания извлекают $CHCl_3$ **IV**, т. кип. 160—162°/0,2 *мм*. 12 *г* **IV** растворяют в 100 *мл* абс. ксилола, приливают за 30 мин. 15 *г* PBr_3 в 50 *мл* ксилола, нагревают 2,5 часа при 140°, р-ритель удаляют, остаток обрабатывают свежеприготовленным р-ром C_2H_5ONa до щел. р-ции, кипятят 8 час. и выделяют этиловый эфир III (VI), выход 32%, т. кип. 91—93°/0,5 *мм*, 143—144,5°/16 *мм*; пикрат, т. пл. 189—190° (из абс. сп.); перхлорат, т. пл. 175—176° (из сп.); йодметилат, т. пл. 153—154° (из ацетона). 1 *г* **VI** нагревают с 60 *мл* воды и 20 каплями конц. NH_4OH (140—150°, 4 часа), упаривают, остаток кристаллизуют из $CHCl_3$ с примесью CH_3OH, а затем из водн. ацетона, выход **IIIб** 0,8 *г*. К р-ру C_2H_5MgJ из 0,75 *г* Mg, 5 *г* C_2H_5J и 30 *мл* абс. эфира приливают 2 *г* **VI** в 20 *мл* эфира и кипятят 20 мин. После разложения разб. HCl полученный этил-(хинолизидил-1)-кетон выделяют в виде пикрата, выход 60%, т. пл. 212—213° (разл.; из этилацетата). Из 2 *г* **VI** и C_6H_5MgBr (из 5 *г* C_6H_5Br, 0,75 *г* Mg и 20 *мл* эфира) получают хлоргидрат дифенил-(хинолизидил-1)-карбинола, выход 91%, т. пл. 229—230° (из сп.-CH_3OH). Из 2 *г* **VI** и $C_6H_5CH_2MgCl$ синтезирован дибензил-(хинолизидил-1)-карбинол, выделенный в виде пикрата, выход 55%, т. пл. 191—192° (из сп.).

Г. Браз

17952. Синтезы в ряду акридина. Часть III. Синтез 5-N-замещенных 1,9- и 2,9-дихлоракридинов. Пател, Пател, Наргунд (Synthesis in acridine series. Part III. Synthesis of 5-N-substituted 1:9 — and 2:9-dichloroacridines. Patel G. S., Patel S. R., Nargund K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 5, 371—374 (англ.)

Циклизацией δ-диэтиламино-α-метилбутил- или γ-морфолинопропиламидов 5,2′-дихлор- (I — к-та) и 6,2′-дихлор- (II — к-та) -дифениламинокарбоновых-2 к-т синтезированы хлоргидраты 2,9-дихлор- [т. пл. 165—170° (разл.)] и 1,9-дихлор- [т. пл. 155—160° (разл.)]-5- (δ-диэтиламино-α-метилбутил)- аминоакридинов или 2,9-дихлор- (т. пл. 245—247° (разл.; из ацетон-сп.)), или 1,9-дихлор- (т. пл. 232—234° (из сп.))-5-(γ-морфолинопропил)-аминоакридинов. **I**, т. пл. 228—229°; хлорангидрид (ХА), т. пл. 100—101° (из петр. эф.), получена нагреванием (3 часа 165—170°) К-соли 2,4-дихлорбензойной к-ты с избытком *о*-хлоранилина в присутствии следов Cu; **II**, т. пл. 176—178° (из CH_3COOH); ХА, т. пл. 89—90° (из петр. эф.),— аналогичной конденсацией К-соли 3-хлорантраниловой к-ты (III) с *о*-хлорйодбензолом. К 2,5 *г* 2-амино-3-хлорбензойной к-ты в 25 *мл* н. KOH приливают при 0° 1 *мл* Br_2 в 25 *мл* такого же р-ра KOH, добавляют еще 25 *мл* р-ра щелочи, нагревают ~ 30 мин. при 80°, нейтрализуют HCl и получают **III**, выход 1 *г*, т. пл. 183° (из разб. CH_3COOH). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 23030.

Л. Щукина

17953. Синтезы 3:4- и 5:6-бензофенантридинов. Милс, Скофилд (The synthesis of 3:4- and 5:6-benzophenanthridines. Mills B., Schofield K.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4213—4224 (англ.)

5:6-бензофенантридин и его моно- и диметилпроизводные получены циклизацией 1-*о*-ациламиноарилнафталинов $POCl_3$ и $SnCl_4$. Соответствующая циклизация N-ацилпроизводных 1-фенил- и 1-*п*-толил-2-нафтиламина привела к 3,4-бензофенантридинам. Разработан метод синтеза 1-арил-2-нафтиламинов из 1-арил-3,4-тетрагидронафталинов через их эпоксиды и оксимы 1-арил-2-тетралонов. Приведены УФ-спектры полученных бензофенантридинов. 0,2 *г* 2-оксиметилентетралона-1 (I), 0,12 *г* анилина и 1 *мл* спирта нагревали 0,5 часа, из осадка кипящим петр. эфиром извлекали 0,1 *г* 2-фенилиминометилтетралона-1 (II), т. пл. 72—74°, в остатке полиморфная форма II, с т. пл. 131—133° (из сп.). Строение обеих форм подтверждено превращением их в 2-циантетралон-1 обработкой $NH_2OH \cdot HCl$ и затем CH_3ONa. Аналогично кипячением 15 мин. в спирте эквивалентных кол-в I и ариламинов получены 2-ариламинометилтетралоны-1 [приведены арил, выход в %, т. пл. в °C (все из сп.)]: 2-*п*-толил, 55, 144—145°; 2-*о*-толил, 62, 76—78°; 2-*п*-метоксифенил, 60, 89—91°; α-нафтил, 98, 122—124°. Кипячение (36 час.) 1 *г* **II** в 100 *мл* 96%-ной HCOOH привело к 0,4 тетра-(?)гидро-1,2,8,9-дибензакридину, т. пл. 159—160° (из сп.), который дегидрировали с Pd/C (250°, 2 часа, N_2) до 1,2,8,9-дибензакридина, т. пл. 189—190°; пикрат, т. пл. 193—194°. 1,46 *г* 1-*о*-аминофенилнафталина (III) кипятили 6 час. в HCOOH; получили 1,31 *г* 1-*о*-формамидофенилнафталина (IV), т. пл. 121—123° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично 0,6 *г* 1-(2′-амино-6′-метилфенил)-нафталина (V) превращены в 0,52 *г* 1-(2′-формамидо-6′-метилфенил)-нафталина (VI), т. пл. 131—133°, а из 0,2 *г* 1-(2′-амино-4′-метилфенил)-нафталина (VII) 0,2 *г* 1-(2′-формамино-4′-метилфенил)-нафталина (VIII), т. пл. 155—157°. Из 0,49 *г* **III** получили 0,16 *г* N-ацетил-III (IX), т. пл. 95—96° (из этилацетата-петр. эф.); из 0,26 *г* **V** — 0,25 *г* N-ацетил-V (X), т. пл. 104—105°, а из 0,2 *г* **VII** — 0,21 *г* N-ацетил-VII (XI), т. пл. 127—128° (оба из бзл.). 0,64 *г* **IX**, 20 *мл* $POCl_3$ и 0,96 *г* $SnCl_4$ кипятили 8 час., выделили 0,23 *г* 9-метил-5,6-бензофенантридина, т. пл. 93—94 (из бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 210—215° (разл.; из 2-этоксиэтанола). Аналогично получены из 0,5 *г* **IV** (4 часа) 0,08 *г* 5,6-бензофенантридина, т. пл. 109—110° (из ацетона); пикрат, т. пл. 253—255°, из 0,1 *г* **VIII** (10 мин.) — 0,02 *г* 2-метил-5,6-бензофенантридина, т. пл. 115—116° (из бзл.-петр. эф.); из 0,2 *г* **VI**, (3 часа) — 0,06 *г* 4-метил-5,6-бензофенантридина, т. пл. 180—182° (из ацетона); пикрат, т. пл. 220°; из 0,55 *г* **XI** (5 час.) — 0,14 *г* 2,9-диметил-5,6-бензофенантридина, т. пл. 171—172° (из бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 264°; из 0,2 *г* **X** (8 час.) — 0,06 *г* 4,9-диметил-5,6-бензофенантридина, т. пл. 150—151° (из эф.-петр. эф); пикрат, т. пл. 230°. 7,5 *г* 1, 2′-нитрофенилнафталина, 6,1 *г* бутадиена и 10 *мл* толуола (трубка, 2 дня, 100°) дают 4,9 *г* 4-α-нафтил-5-нитроциклогексен, т. пл. 124—125°, который гидрируют с Pt в CH_3COOH до *транс*-1-α-нафтил-2-нитроциклогексана (XII), т. пл. 96—98° (из CH_3OH). 4 *г* **XII** восстановили со скелетным Ni в спирте до 2,3 *г* *транс*-2-α-нафтилциклогексиламина, т. кип. 160—164°/0,05 *мм*; N-ацетильное производное, т. пл. 178—179° (из бзл.); N-бензоильное производное, т. пл. 192—193° (из сп.); N-фталилпроизводное, т. пл. 192—194° (из ацетона). 0,5 *г* **XII** обработали $NaOC_2H_5$ (из 0,1 *г* Na) в спирте (1 час, N_2) и по каплям прибавили к 8 *мл* конц. HCl-к-ты при 0°. Выделили в виде семикарбазона 2-α-нафтилциклогексанона, выход 64%, т. пл. 208—210°. 15 *г* *о*-аминобензофенона с 30 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (XIII) (2 часа, 175—180°) образовали этиловый эфир 2-окси-4-фенилхинолинкарбоновой-3 к-ты (XIV), выход 62%, т. пл. 196—198° (из сп.), аналогично из 0,44 *г* 2-амино-2′-метилбензофенона и XIII (175—180°; 1 час) синтезировали 0,41 *г* этилового эфира 2-окси-4-*о*-толилхинолинкарбоновой-3 к-ты (XV), т. пл. 171—173° (из сп.). Из 3,75 *г* **XIV** и $POCl_3$ получили эфир 2-хлор-4-фенилхинолинкарбоновой-3 к-ты (XVI) (3,05 *г*), т. пл. 104—106° (из сп.). 3 *г* **XVI** восстановили 1,5 *г* красного P с 12 *мл* HJ (*d* 1,7, кипячение, 8 час.), выход 4-фенилхинолинкарбоновой-3 к-ты (XVII) 2,15 *г*, т. пл. 228—230°. Аналогично **XV** превращен через этиловый эфир 2-хлор-4-*о*-толилхинолинкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 121—123°, в 4-*о*-толил-

хинолинкарбоновую-3 к-ту (**XVIII**), т. пл. 235—236° (из CH_3COOH). Взаимодействием хлорангидрида **XVII** (2,5 *г*) с $NaCH(COOC_2H_5)_2$ (из 4,75 *г* **XIII**) в C_6H_6 получили 1,3 *г* этилового эфира 4-фенил-3-хинолилкарбонилмалоновой к-ты (**XIX**), т. пл. 106—107° (из сп.); дигидрат, т. пл. 193—200° (разл.; из воды). 2,21 *г* **XIX** с 20%-ной H_2SO_4 (кипячение 3 часа) дают 1,15 *г* 3-ацетил-4-фенилхинолина, т. пл. 76—78° (из петр. эф.). Аналогично 0,2 *г* **XVIII** превратили в 0,34 *г* 3-ацетил-4-*о*-толилхинолина, т. пл. 92—94°. 0,31 *г* 3'-оксоиндено-(2' : 1' — 3 : 4)-хинолина с 20 *экв* CH_2N_2 (16 час. при 5°) образовали 7 (или 8)-метокси-5 : 6-бензофенантридин; пикрат, т. пл. 224—232° (разл.; из 2-этоксиэтанола). 11,25 *г* 3,4-дигидро-1-фенилнафталина окисляли 8,3 *г* надбензойной к-ты в эфире (0°, 9 час.), выход эпоксида (**XX**) 7,5 *г*, т. пл. 100—102° (из бзл.-петр. эф.), обработка **XX** BF_3 в эфире 17 час. привела к 1-фенилтетралону-2; оксим (**XXI**), т. пл. 178—180° (из сп.). Тем же методом из 6,57 *г* 3,4-дигидро-1-*n*-толилнафталина получили 1-*n*-толилтетралон-2, т. кип. 185—195°/0,6 *мм*; оксим (**XXII**), т. пл. 170—172° (из сп.). 20 *г* α-тетралона обработали *о*-толиллитием (из 70 *г* *о*-бромтолуола и 5,7 *г* Li) в эфире (16 час.), кипятили с 3 *мл* конц. HCl в 100 *мл* C_6H_6. Выход 3,4-дигидро-1-*о*-толилнафталина (**XXIII**) 16,1 *г*, т. кип. 119—120°/0,2 *мм*, т. пл. 53—55° (из петр. эф.). Окислением 7,43 *г* **XXIII** в эфире 5,13 *г* C_6H_5COOOH (10 час. —3 до —5°; 13 час. 5° и ∼ 20° 3,5 часа) с последующей обработкой BF_3 в C_6H_6 получили 2,1 *г* 1-*о*-толилтетралона-2, т. кип. 246—252°/0,8 *мм*; оксим (**XXIV**), т. пл. 145—147° (из сп.); енолацетат, т. пл. 97—99° (из петр. эф.). Нагревание **XXI** с 1 *экв* C_5H_5N в $(CH_3CO)_2O$ (100°, 1 час) привело к 2-диацетамидо-1-фенилнафталину, выход 65%, т. пл. 107—108° (из сп.). Омылением последнего разб. HCl (1 : 1) выделен 1-фенил-2-нафтиламин, т. пл. 93—94°; N-формилпроизводное (**XXV**), выход 70%, т. пл. 121—123° (из сп.); N-ацетилпроизводное (**XXVI**), выход 100%, т. пл. 132—134° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из **XXII** через 2-диацетамино-1-*n*-толилнафталин (выход 70%, т. пл. 123—124°) получен 1-*n*-толил-2-нафтиламин, выход 74%, т. пл. 134—136° (из петр. эф.); N-формилпроизводное (**XXVII**), выход 83%, т. пл. 160—162°; N-ацетилпроизводное (**XXVIII**), выход 83%, т. пл. 125—126° (из водн. сп.). 0,1 *г* **XXV**, 5 *мл* $POCl_3$ и 0,16 *г* $SnCl_4$ кипятили 1 час, получили 3,4-бензофенантридин (**XXIX**); пикрат, т. пл. 229—233° (разл.). Тем же методом из 0,52 *г* **XXVI** (2,5 часа) синтезировали 9-метил-**XXIX**, т. пл. 105—107°; пикрат, т. пл. 238° (разл.); из 0,1 *г* **XXVII** — 0,05 *г* 7-метил-**XXIX**; пикрат, т. пл. 280° (разл.; из 2-этоксиэтанола); из 0,43 *г* **XXVIII** — 0,36 *г* 7,9-диметил-**XXIX**, т. пл. 96—98° (бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 250°.

Л. Яхонтов

17954. Реакции органических азидов. Часть VII. Расширение цикла через азиды 1,2- и 7,8-бензофенантридинов и 9-фенилфенантридина. Реакция азотистоводородной и серной кислот с инденом. Аркус, Маркс, Кумс (Reactions of organic azides. Part VII. Ring expansion via azides: 1 : 2- and 7 : 8-benzophenanthridine and 9-phenylphenanthridine. The hydrazoic-sulphuric acid reaction with indene. Arcus C. L., Marks R. E., Coombs M. M.), J. Chem. Soc., 1957, 4064—4069 (англ.)

1,2-бензофлуоренол-9 (I) при р-ции (25°) с H_2SO_4 и NaN_3 в $CHCl_3$ образует в-во, т. пл. 245—250°, содержащее N и S; при р-ции же (2 часа, 30°) 4,64 *г* I со смесью 2,6 *г* NaN_3, 20 *мл* $CHCl_3$ и 40 *г* CH_3COOH получается 9-азидо-1,2-бензофлуорен (II), выход 3,53 *г*, т. пл. 90—90,5°, который при кипячении (45 мин.) с CF_3COOH превращается в смесь (2,9 : 1) 1,2-бензо-[т. пл. 135° (из сп.); пикрат, т. пл. 256° (разл.; из сп.); хлороплатинат, т. пл. 279—280° (разл.)] и 7,8-бензо-[т. пл. 182° (из сп.); пикрат т. пл. 277—278° (разл.; из диоксана)]-фенантридинов, разделяемую хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3. При 130° II превращается в 1,2-бензфлуоренонимин, получаемый в виде 2 изомеров, т. пл. 106,5° (из CH_3OH) и т. пл. 108—108,5°, гидролизуемых 30%-ной горячей H_2SO_4 в 1,2-бензфлуоренон (III). 9-фенилфлуоренол-9 (IV) также дает (см. II) 9-азидо-9-фенилфлуорен, т. пл. 78—78,5° (из петр. эф.), превращающийся при 160—170° или при размешивании при 25° с H_2SO_4 и $CHCl_3$ в 9-фенилфенантридин, т. пл. 104° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 251° (разл.; из CH_3COOH). Инден при р-ции с NaN_3 и H_2SO_4 в $CHCl_3$, последующем нагревании смолообразного продукта (2,5 часа, 210—230°) и дегидрировании образующегося в-ва дает смесь в-в, т. кип. 140—150°/40 *мм*, с запахом хинолина. Индандиен-1,3 при действии NaN_3 и H_2SO_4 в $CHCl_3$ дает 2,4-диоксихинолин, т. пл. 331° (из C_4H_9OH). III не реагирует с NaN_3 и H_2SO_4 при 0°; или с NaN_3 и CCl_3COOH при 65—85°; при р-ции III с NaN_3 и H_2SO_4 при 40° или с полифосфорной к-той и NaN_3 при 65° образуются незначительные кол-ва N-содержащих в-в, т. пл. 220—260° и 265—280° соответственно. I, т. пл. 176; ацетат, т. пл. 113°, получен восстановлением III изопропилатом-Al. Показано, что **IV** диморфен и форма, т. пл. 85°, превратима в стабильную, т. пл. 109—110°. Ч. VI см. РЖХим, 1957, 23057.

Д. В.

17955. 7-азаиндол. IV. Гидрирование 7-азаиндола и родственных соединений. Робисон, Батлер, Робисон (7-Azaindole. IV. The hydrogenation of 7-azaindole and related compounds. Robison Michael M., Butler Florence P., Robison Bonnie L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2573—2578 (англ.)

Гидрированием 7-азаиндола (**I**) под высоким давлением при 200° в присутствии скелетного Ni (**II**) получают 2,3-дигидро-I (**III**), строение которого доказано сравнением УФ-спектров **I**, **III** и 2-амино-3-метилпиридина (приведены кривые) с УФ-спектрами 2-метилиндола, 2-метилиндолина, *о*-толуидина, индена и гидриндена. При гидрировании же при более высокой т-ре (250—270°) наряду с **III** получают 2-амино-3-этилпиридин (**IV**), идентичный с полученным ранее тетрагидро-7-азаиндолом (Kruber O., Ber., 1943, **76**, 128). Попытки гидрирования 1-карбэтокси-7-азаиндола (**V**) при средних условиях в присутствии **II** и действием $LiAlH_4$ были безуспешны. При гидрировании **I** в спирт. р-ре HCl в присутствии PtO_2 (1 *ата*, 20°) образуется 2,3,3a,4,5,6-гексагидро-1H-пирроло-[2,3,-b]-пиридин (**VI**), являющийся сильным основанием (pK_b ∼ 2,3). При гидрировании 1-метил-7-азаиндола (**VII**) и 7-метил-7H-пирроло-[2,3-b]-пиридина (**VIII**) получают 1-метил-2,3,3a,4,5,6-гексагидро-1H-пирроло-[2,3-b]-пиридин (**IX**) и 7-метил-2,3,3a,4,5,6-гексагидро-7H-пирроло-[2,3-b]-пиридин (**X**) соответственно. Строение продуктов гидрирования подтверждается отсутствием в ИК-спектрах частоты NH-группы и присутствием частоты группы >C = N—. При дегидрировании **VI** в присутствии Pd/C получают I. При бензоилировании **VI** получают дибензоилпроизводное строения

$$C_6H_5CO\underset{|}{N}CH_2CH_2\underset{|}{C}(COC_6H_5)CH_2CH_2CH_2N{=}C$$

(**XI**). При гидрировании йодистого 1,7-диметил-1H-пиролло-[2,3-b]-пиридиния (**XII**) получается йодгидрат 1-метил-3-(2-метиламиноэтил)-пиперидина (**XIII**). Попытка циклизации 1-хлорацетил-7-азаиндола (**XIV**) с целью получения трициклич. производного I в условиях, аналогичных получению производных имидазо-[1,2-a]-пиридина (Ber., 1924, 57, 2092), приводит к образованию хлористого 7-карбоксиметил-1H-пирроло-[2,3-b]-пиридиния (**XV**) вследствие одновременно

протекающего гидролиза. При алкилировании I этиленбромгидрином получают бесцветный бромистый 7-(2-оксиэтил)-1H-пирроло-[2,3-b]-пиридиний (XVI), переходящий при воздействии PBr_3 в щел. р-ре в бромистый 1,7-этано-1H-пирроло-[2,3-b]-пиридиний (XVII), через промежуточное образование окрашенного 7-(2-бромэтил)-7H-пирроло-[2,3-b]-пиридина. При гидрировании **XVII** образуется 2,3,3а,4,5,6-гексагидро-1,7-этано-пирроло-[2,3-b]-пиридина (**XVIII**). Гидрированием I получают III, т. пл. 83—85°; бензоилпроизводное, т. пл. 119,5—121,5°. При встряхивании (14 час., 270°) р-ра 22,4 *г* I в 100 *мл* декалина в присутствии 5 *г* II (активность W-4, 78 *ат* H_2) выделяют III и IV, т. кип. 116—118°/12 *мм*, т. пл. 41—41,5° (из петр. эф.), $n^{24}D$ 1,5728, d_4^{26} 1,047; пикрат, т. пл. 210—211° (разл.; из сп.); дибензоилпроизводное, выход 53%, т. пл. 165,5—166,5° (из бзл.-циклогексана, 1 : 3), т. пл. 159,5—162,5° (из сп.). К р-ру 5,9 *г* I и 3,95 *г* сухого C_5H_5N в 50 *мл* абс. эфира добавляют (1 час) р-р 5,4 *г* $ClCOOC_2H_5$ в 50 *мл* абс. эфира, кипятят 3,5 часа и получают V, выход 80%, т. пл. 47—49,5° (из петр. эф.). Гидрированием 2,36 *г* I в 50 *мл* спирта и 10 *мл* конц. HCl в присутствии ~ 0,5 *г* Pt (из PtO_2) получают VI, выход 76%, т. пл. 103,5—104,5° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 143,5—147° (из абс. бзл.). При дегидрировании (250°) 0,25 *г* VI с 0,12 *г* Pd/C (3 часа) получают I. Медленным добавлением 1,12 *г* C_6H_5COCl к 0,5 *г* VI и 10 *мл* сухого C_5H_5N в 20 *мл* абс. C_6H_6 и нагреванием (65°, 0,5 часа) получают **XI**, выход 59%, т. пл. 143,5—147,5° (из водн. сп., 3 : 1). Взаимодействием эквимолярных кол-в VI и C_6H_5NCO получают 1-фенилкарбамил-2,3,3а,4,5,6-гексагидро-1H-пирроло- [2,3-b]- пиридин, выход 93%, т. пл. 86,5—89° (из *н*-гексана). При гидрировании VIII в водно-спирт. HCl получают X, выход 68%, т. кип. 105—106°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,5077, $d_4^{23,5}$ 0,996, pK_b 2,5; X не бензоилируется. Р-р 5,9 *г* I в 100 *мл* сухого ксилола кипятят с 2,4 *г* NaH (3 часа, ток N_2), охлаждают, добавляют р-р 14,20 *г* CH_3J в 25 *мл* ксилола и вновь кипятят 1,5 часа, избыток NaH разрушают спиртом и разб. HCl экстрагируют VII, выход 62%, т. кип. 114—122°/25 *мм*, $n^{19}D$ 1,5978. 5,766 *г* VII гидрируют аналогично I и получают IX, выход 28%, т. кип. 106°/15 *мм*, $n^{24}D$ 1,5158, d_4^{26} 0,995. XII гидрируют в водн. спирте (5 : 1) в присутствии Pt (из 0,5 *г* PtO_2), получают XIII, т. пл. 140,0—142,0° (из CH_3CN). 24,78 *г* этилового эфира 3-пиридилуксусной к-ты растворяют в 50 *мл* насыщ. при 0° водн. р-ра CH_3NH_2, смесь оставляют стоять в закрытом сосуде 71 час и получают 22,89 *г* N-метил-3-пиридилацетамида (XIX), т. пл. 61—65°; пикрат, т. пл. 177,5—178,5° (из сп.). Из 0,3 *г* XIX и 1,42 *г* CH_3J (20° 12 час.) выделяют йодметилат, выход 100%, т. пл. 127—128° (из CH_3CN). 30,73 *г* XIX и ~1,5 *г* Pt (из PtO_2) в 135 *мл* 80%-ного спирта гидрируют (3 *ати*, 34 часа) и получают N,N′-диметил-3-пиперидилацетамид (XX), выход 89%, т. пл. 82—83° (из циклогексана). Из 1,5 *г* $LiAlH_4$ в 75 *мл* сухого тетрагидрофурана (XXI) и р-ра 3,41 *г* XX в 25 *мл* XXI (перемешивание 20 мин., кипячение 8 час., через 2 часа добавляют 0,75 *г* $LiAlH_4$), получают XIII, выход 16%, т. кип. 68—74°/15 *мм*; йодгидрат, т. пл. 141,5—143° (из CH_3CN в N_2). Из 5,9 *г* I и 3,96 *г* сухого C_5H_5N в 100 *мл* абс. эфира и 5,55 *г* $ClCH_2COCl$ в 50 *мл* абс. эфира (прибавление при т-ре —10°, 35 мин.) получают XIV, выход 61%, т. пл. 107,5—109° (из циклогексана). XIV в воде (100°, 4 часа) дает XV, выход 48%, т. пл. 218—218,5° (разл.; темнеет при 190°, из абс. сп., насыщ. HCl). 5,9 *г* I в 31,2 *г* $BrCH_2CH_2OH$ нагревают в токе N_2 (100°, 1,5 часа), выливают в 300 *мл* эфира и отделяют XVI, выход 88%, т. пл. 174,5—175° (из *н*-C_3H_7OH). К 2,43 *г* XVI в 50 *мл* сухого толуола добавляют (0°, 3 часа) р-р 2,7 *г* PBr_3 в 75 *мл* толуола и выделяют 0,82 *г* XVII, т. пл. 148,5—149,5° (разл.; из абс. сп.-CCl_4, содержит CCl_4); пикрат (из 0,5 *г* XVII, 0,32 *г* $NaOCOCH_3$, 1,02 *г* $(NO_2)_3C_6H_2OH$ и 30 *мл* воды), т. пл. 146—147° (из 95%-ного сп.). Гидрируют 503 *мг* XVII в 25 *мл* спирта (Pt (из PtO_2)), фильтрат упаривают досуха и к ~ 1/3 остатка добавляют р-р 0,49 *г* стифниновой к-ты в воде и 0,14 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Получают XVIII; дистифнат, т. 195,5—196° (разл.; из воды и CH_3OH). Приведены данные УФ-спектров IV, VI, XV и XVII. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 11765.

Р. Окунев

17956 **О соединениях со структурой уротропина. IX. К изучению биспидина.** Штеттер, Мертен (Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur. IX. Zur Kenntnis des Bispidins. Stetter Hermann, Merten Rudolf), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 868—875 (нем.)

Синтезирован ряд производных биспидина (I, а R = H; б R = NO, в R = $SO_2C_6H_4CH_3$-*n*; г R = $COOC_6H_5$; д R = SO_2NH_2; е R = $COCH_3$; ж R = COC_6H_5). Усовершенствован ранее описанный (РЖХим, 1956, 16097) синтез Iа, основанный на циклизации $CH_2CH(COR)CH_2$-$CH(COR)CH_2NSO_2C_6H_4CH_3$-*n* (II, а R=$NH_2$; б R=$NOH_4$) и последующем восстановлении Li-аланатом образовавшегося (Iз); (в случае IIб образуется загрязненный Iа); в р-ции получения Iа конфигурация (*цис*- или *транс*-) исходного IIа не играет роли. Iа при действии $S(OC_2H_5)_2$ в спирте образует 2-тиа-1,3-диазаадамантан I (RR = —S—) (IIIа); не удались попытки циклизовать Iа с образованием соответствующих I (RR = = —CO—) или I (RR = —SO_2—) (IIIб) действием $COCl_2$, $CO(OC_2H_5)_2$ или SO_2Cl_2; с $CO(OC_6H_5)_2$ (IV) и с $SO_2(NH_2)_2$ (V) такие попытки привели к получению Iг и Iд соответственно; не удалось также получить IIIб путем окисления IIIа. Исследована способность Iа к образованию комплексов с ионами металлов. Обнаружено, что в данном случае имеет место избирательное комплексообразование, вероятно, связанное с пространственными причинами: Iа образует комплексы только с Cu^{2+} и Ni^{2+}, а именно $[CuIa_2]^{2+} \cdot 2CH_3COO^-$ (VI) и $[NiIa_2]^{2+} \cdot 2Cl^-$ (VII), которые имеют уротропиновое строение. С помощью полярографич. метода определены константы диссоциации для VI ($2,96 \cdot 10^{-21}$) и VII ($1,66 \cdot 10^{-17}$). Кипятят 50 *г* II (R = OH) с 80 *мл* $SOCl_2$ 6—8 час., отгоняют избыток $SOCl_2$, растворяют в C_6H_6 и выливают (15 мин.) в смесь 150 *мл* конц. NH_4OH и 125 *мл* льда, выход неочищ. IIа 85—90%, т. пл. 245—250°. Кипячение 50 *г* неочищ. IIа в 700 *мл* α-метилнафталина (VIII) приводит к Iз, выход 80%; он образуется также при сгущении в вакууме р-ра 35 *г* II (R = OH) в 150 *мл* конц. NH_4OH и нагревании остатка с 500 *мл* VIII (130—150°, 8 час.) при пропускании NH_3 через реакционную массу, кипятят 3 часа, после чего нагревают еще 4 часа при 250°, выход 77%. Описан прибор для перегонки Iа, по-

RN CH₂ NR Iа = CH₃—C₆H₄—SO₂—N CH₂ NH Iз (CO, CO)

лученного из Iз, т-ра кипения Iа 154—156°/1 *мм* или 190—195°/9 *мм* (т-ра бани не выше 260°, кипение сопровождается возгонкой). Р-р 2 *г* неочищ. Iа в 10 *мл* C_6H_6 смешивают при ~0° с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 5 *мл* C_6H_6, нагревают 3 часа при 90°, отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают 30 *мл* воды, после сгущения р-ра 1 *мл* $CHCl_3$ выделяют Iе, выход 60%, т. пл. 163° (из лигр.+ бзл., 1 : 1). Из 500 *мг* Iа, 2 *мл* C_6H_5COCl и 4 *г* K_2CO_3 в 50 *мл* C_6H_6 (8 час., 80°) получают Iж, т. пл. 233—235° (из лигр.+ бзл., 1 : 1). 500 *мг* Iа в 10 *мл* воды нейтрализуют разб. HCl, добавляют р-р 2 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды и 1 *мл* 1 н. HCl, нагревают 3 часа при 90°,

сгущают, насыщают K_2CO_3, выделяют **Iб**, т. пл. 268,5—269° (разл.; из толуола). Действием *п*-$CH_3C_6H_4COCl$ на 1,3-диазаадамантан, так же как на **Iа**, может быть получен **Iв**, выход 83%. Нагревают 1,6 *г* **Iа** с 2,75 *г* **IV** (165—175°, 5 час.), извлекают $CHCl_3$, промывают разб. р-ром NaOH, выделяют **Iг**, выход 40%, т. пл. 172,5—174° (из лигр.). После нагревания 600 *мг* **Iа** и 470 *мг* **V** (2 часа при 115° и 4 часа при 135°) выделяют (путем обработки 2 *мл* разб. HCl) **Iд**, выход 70—75%, т. пл. 229—231° (из воды). Р-р 4,5 *г* **Iа** в 35 *мл* абс. спирта обрабатывают р-ром 6,7 *г* $S(OC_2H_5)_2$ в 25 *мл* абс. спирта, кипятят 3 часа, выделяют из сгущенного в вакууме р-ра при 0° **IIIа**, выход 45—50%, т. пл. ~ 160° (в запаянном капилляре; возгонка при 100°). 2 *г* **Iа** вносят в р-р 0,8 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ в 300 *мл* воды, очищают р-р углем, выпаривают досуха, обрабатывают остаток спиртом, сушат над P_2O_5, очищают кипячением с безводн. тетрагидрофураном и выделяют **VI**, т. пл. 140—141° (разл.). Из 1,3 *г* **Iа** в 100 *мл* воды и 1,1 *г* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 50 *мл* воды получают при выпаривании р-ра **VII**, т. разл. 325° (начинает краснеть при 60°). Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 19094. Е. Г.

17957. Замещенные 1,10-фенантролины. X. Этильные производные. Кейс, Джейкобс, Кук, Дикстейн (Substituted 1,10-phenanthrolines. X. Ethyl derivatives. Case Francis H., Jacobs Zelda B., Cook Richard S., Dickstein Jack), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 390—393 (англ.)

Описан синтез 8-аминохинолинов (I), содержащих в ядре одну или две C_2H_5-группы, и получение из I соответствующих 1,10-фенантролинов (II) по р-ции Скраупа. Исходными в-вами для I являлись 8-нитрохинолины (III), которые, как и II, были получены одним из следующих методов: метод А. Смесь 1 моля соответствующего ароматич. амина, 1 моля $H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, 4 молей 96,8%-ной H_2SO_4 и воды (1/3 объема взятой H_2SO_4) нагревают до 100° и прибавляют 3,5 моля глицерина (IV) или 2 моля 1-хлорпентанона-3 (V) так, чтобы т-ра не превышала 140°, нагревают 2 часа при 140°, выливают в воду, подщелачивают и осадок и фильтрат извлекают горячим C_6H_6. Метод Б. Смесь 1 моля амина, 2 молей $H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и 85%-ной H_3PO_4 (1 *л* на 1 моль амина) нагревают до 100° и прибавляют 1,3 моля V или 2 моля α-этилакролеина (VI) так, чтобы т-ра не превышала 105°, нагревают 30 мин. при 105°, выливают на лед, нейтрализуют конц. р-ром NH_4OH и извлекают осадок и фильтрат горячим C_6H_6. Синтезированы следующие III (указаны заместители, метод получения, 1-й компонент в р-ции Скраупа, 2-й компонент, выход в %, т. пл. в °С): 3-этил, Б, 2-$NO_2C_6H_4NH_2$, **VI**, 23, 89—90 (из CH_3OH); 4-этил, Б, 2-$NO_2C_6H_4NH_2$, **V**, 55, 96—97 (из бзл.-петр. эф.); 6-этил, А, 4-C_2H_5-2-$NO_2C_6H_3NH_2$ (**VII**), **IV**, 55, 82—83 (из водн. сп.); 4,6-диэтил, Б, 4-C_2H_5-2$NO_2C_6H_3NHCOCH_3$ (**VIII**), **V**, 46, 84—85 (из бзл.-петр. эф.); 5,6-диэтил, А, 4,5-$(C_2H_5)_2$-2-$NO_2C_6H_2NHCOCH_3$ (**IX**), **IV**, 63, 95—96 (из петр. эф.). Гидрированием III над Pt (из PtO_2) получены следующие I (указан заместитель и т. кип. в °С/*мм*): 3-этил (**Iа**), 151—154/2; 4-этил (**Iб**), —, т. пл. 60—61° (из водн. сп.); 6-этил (**Iв**), 161—162/6. 4,6-диэтил-I (**Iг**) получен восстановлением соответствующего III $SnCl_2$ в спирте. **Iг** и 5,6-диэтил-I (**Iд**) — маслообразные в-ва, применялись для дальнейшей работы без очистки. Синтезированы следующие II [указаны заместители, метод получения, 1-й компонент в р-ции Скраупа, 2-й компонент, выход в %, т. пл. в °С (из бзл.-петр. эф.)]: 3-этил, А (10 молей H_2SO_4 на 1 моль исходного амина), **Iа**, **IV**, 47, 144—145; 4-этил, А, **Iб**, **IV**, 18, 108—109; 5-этил, А, **Iв**, **IV**, 14, 80—81; 3,8-диэтил, Б, **Iа**, **VI**, 16, 112—113; 4,6-диэтил, А, **Iг**, **IV**, 19, 130—131; 4,7-диэтил, А, **Iб**, **V**, 27, 116—117; 5,6-диэтил, А (нагревание 25 мин.), **Iд**, **IV**, 44, 161—162. Для получения **VIII** 0,2 моля 4-$C_2H_5C_6H_4NHCOCH_3$ прибавляют порциями по 1—2 *г* к 122 *г* HNO_3 (*d* 1,45) так, чтобы т-ра не превышала 40°, через 15 мин. выливают на лед, извлекают C_6H_6 и из вытяжки выделяют **VIII**, выход 74%, т. пл. 45—47° (из петр. эф.). Гидролизом **VIII** получают **VII**. Синтез **IX** осуществлен по схеме: 1,2-$BrC_6H_4C_2H_5$ (**X**) → 1,2-$(C_2H_5)_2C_6H_4$ (**XI**) → 1,2-$(C_2H_5)_2$-4-$NO_2C_6H_3$ → 3,4-$(C_2H_5)_2C_6H_3NHCOCH_3$ **IX**. **X** получают из 1,25 моля 1,2-$C_2H_5C_6H_4NH_2$ (т. кип. 82°/7 *мм*) по р-ции Гаттермана, выход 48%, т. кип. 64°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5487, и одновременно выделяют 29 *г* *o*-$C_2H_5C_6H_4OH$, т. кип. 88—90°/13 *мм*. Реактив Гриньяра из 0,42 моля **X** и 12,4 *г* Mg обрабатывают р-ром 0,82 моля $(C_2H_5)_2SO_4$ в эфире. Выход **XI** 57,8%, т. кип. 70—73°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5033. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 37650. Г. Браз

17958. Реакции раскрытия — замыкания цикла гетероциклических соединений. III. Образование 4-(о-аминофенил)-пиразолов действием гидрата гидразина на некоторые β-бутирил-, β-изобутирил- и β-изовалероилиндолы. Альберти (Reazioni di apertura — chiusura nucleare nella serie eterociclica. Nota III. Sulla formazione di 4 — (*o.* aminofenil) — pirazoli per azione dell'idrazina idrata su alcuni β — acilindoli a radicale butirrico, isobutirrico ed isovalerianico. Alberti Carlo), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 6, 720—728 (итал.)

Описанным ранее методом (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1955, 55129) β-бутирил- (**Iа**), β-изобутирил- (**Iб**), β-изовалероил- (**Iв**), β-бутирил-α-метил- (**Iг**), β-изобутирил-α-метил- (**Iд**) и β-изовалероил-α-метил- (**Iе**)-индолы превращены в 3-пропил- (**IIа**), 3-изопропил- (**IIб**), 3-изобутил- (**IIв**), 3-пропил-5-метил-(**IIг**), 3-изопропил-5-метил- (**IIд**) и 3-изобутил-5-метил- (**IIе**)-4-(*о*-аминофенил)-пиразолы соответственно. Диазотированием **IIа, б, г—е** и сочетанием полученных диазосоединений с β-нафтолом получены азокрасители, т. пл. в °С (из сп.): 196—198, 178, 220—222, 230—232 и 214—215 соответственно. Исходные **Iа—е** синтезированы действием соответствующих хлористых алкилов на Mg-производные индола или α-метилиндола. К охлаждаемому эфирному р-ру C_2H_5MgBr (из 11 *г* C_2H_5Br) приливают по каплям 0,1 моля индола в эфире, кипятят 30 мин., постепенно при охлаждении добавляют 0,1 моля *н*-C_4H_9Cl в равном объеме эфира, кипятят 0,5 часа и выделяют как обычно **Iа**, выход 28,5—32%, т. пл. 178—179° (из водн. CH_3OH). Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **Iб**, 8—10, 131—132 (из эф.); **Iв**, 15, 134—135 (из бзл.); **Iг**, 159—160 (из сп.); **Iд**, 18, 154—155 (из CH_3OH), и **Iе**, 20, 145—146 (из сп.). 2 *г* **Iа—е**, 5 *мл* этиленгликоля и 4 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 3 часа при 155—160°, смешивают с разб. HCl, р-р подщелачивают NH_3, продукт извлекают эфиром, очищают переосаждением из разб. HCl и получают [указаны в-во и т. пл. в °С его пикрата (из бзл.) и хлоргидрата (из сп.-эф.)]: **IIа**, 163—164, 233—234; **IIб**, 176—177, 234—235; **IIв**, 157—158, 202—204; **IIг**, 148—149, 232—234; **IIд**, 157—158, 241—242; **IIе**, 108—110, 250—252. Д. Витковский

17959. N-ацилпроизводные 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5(4-аминоантипирина). Цорн, Шмидт (Über N-Acylderivate des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazolon-5 (4-Aminoantipyrin). Zorn B., Schmidt F.), Pharmazie, 1957, 12, № 7, 396—401 (нем.)

Получены 1-фенил-2,3-диметил-4-RHN-пиразолоны-5 (**Iа** R = $COCH_3$, **б** R = $COCH_2OH$, **в** R = $COCH_2OC_6H_5$, **г** R = $COCH_2Cl$, **д** R = $COCH_2Br$, **е** R = COC_6H_5, **ж** R = *о*-OHC_6H_4CO, **з** R = никотиноил, **и** R = 2-фенил-4-хинолиноил, **к** R = 2-фенил-6-метокси-4-хинолиноил, **л** R = *о*-ацетоксибензоил, **м** R = *о*-метоксибензоил, **н** R = CH_3COOCH_2CO, **о** R = $C_6H_5COOCH_2CO$, **п** R = *о*-

$OHC_6H_4COOCH_2CO$, р R = 2-фенил-4-хинолиноилоксиацетил), среди которых оказались в-ва, фармакологически превосходящие ныне применяемые соединения этого класса. Исходный 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон-5 (II) получают (Klebansky, Lemke, Chem. Zbl., 1935, II, 3240) диазотированием антипирина с последующим восстановлением ($Zn + CH_3COOH$) 4-нитрозосоединения, т. пл. 108°. 10 *г* II в 22 *мл* C_5H_5N (т-ра < 0°) обрабатывают CH_3COCl, Iа промывают эфиром, т. пл. 197° (из ацетоуксусного эф.). 9 *г* II и 20 *г* гликолевой к-ты сплавляют в вакууме 2 часа, избыток последней удаляют эфиром, т. пл. Iб 122—123° (из ацетона-этилацетата, 1 : 1). 15 *г* II в 40 *г* C_6H_6 и 15 *г* C_5H_5N обрабатывают при —2° 9 *г* этоксиацетилхлорида, т. пл. Iв 110° (из этилацетата); Iв получают также сплавлением II в вакууме с этоксиуксусной к-той (4 часа) с последующей экстракцией этилацетатом из водно-щел. р-ра. 20 *г* II в 100 *мл* C_6H_6 обрабатывают 6 *г* хлорацетилхлорида в C_6H_6, осадок промывают эфиром, растворяют в воде и отфильтровывают Iг, т. пл. 187° (из сп.). Аналогично с бромацетилхлоридом получают Iд, т. пл. 198°. Из II с C_6H_5COCl в $C_6H_6 + C_5H_5N$ получают Iе, т. пл. 183° (из сп.). Из 10 *г* салициловой к-ты + 0,2 *г* $AlCl_3$ с 14 *мл* $SOCl_2$ при 45—50° получают 10,1 *г* хлорангидрида (III), т. пл. 18°; 20,6 *г* II и 8 *г* III кипятят в C_6H_6 3 часа, осадок обрабатывают водой и отделяют Iж, т. пл. 217—218° (из 70%-ного сп.). 2 *г* Iж и 1 *г* безводн. CH_3COONa кипятят в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и выливают в воду, т. пл. Iл 211—212° (из сп.). 10 *г* хлорангидрида *о*-метоксибензойной к-ты и 25 *г* II кипятят в 80 *мл* C_6H_6 3 часа, т. пл. Iм 175,5—176° (из сп.). Никотиновую к-ту (IV) обрабатывают избытком $SOCl_2$ и получают хлоргидрат хлорангидрида IV, т. пл. 156°, 5 *г* последнего кипятят 48 час. с 50 *г* $SOCl_2$ и выделяют хлорангидрид IV, т. кип. 87°/13 *мм*; осадок после р-ции которого (2 *г*) с 6,1 *г* II растворяют в воде, упаривают досуха, остаток растворяют в 20 *мл* C_4H_9OH, обрабатывают этилацетатом, к C_4H_9OH-слою добавляют 3 *мл* 20%-ного NH_4OH и отделяют Iз, т. пл. 250—251° (из воды). Iи получают из 8,8 *г* II и 6 *г* соответствующего хлорангидрида в C_6H_6, т. пл. 244—245° (из *н*-C_4H_9OH-*изо*-C_4H_9OH, 1 : 1). Аналогично Iи получают Iк, т. пл. 280° (разл.). 3,3 *г* Iд и 1 *г* безводн. CH_3COOK кипятят 12 час. в абс. спирте, фильтрат упаривают досуха, р-р остатка в малом кол-ве воды извлекают $CHCl_3$, т. пл. Iн 153—154° (из сп.-этилацетата); Iн получают также нагреванием 7 *г* II и 6 *г* ацетоксиацетилхлорида в 25 *мл* C_6H_6 + 8 *г* C_5H_5N. 1,6 *г* Iд и 0,7 *г* безводн. C_6H_5COONa кипятят 6 час. в 30 *мл* абс. спирта, фильтрат сильно разбавляют водой и отделяют Iо, т. пл. 160—161° (из 20%-ного сп.). Из 6,5 *г* Iд и 3,2 *г* безводн. салицилата Na в 60 *мл* абс. спирта получают Iп, т. пл. 189°. Аналогично из 2 *г* Na-соли 2-фенилхинолинкарбоновой-4 к-ты с 2,5 *г* Iд выделяют Iр, т. пл. 187—188° (из разб. сп.). Обрабатывая дигликолевую к-ту PCl_5 получают хлорангидрид ее (V), т. кип. 109—110°/10 *мм*; 19,1 *г* II и 4 *г* V кипятят в C_6H_5 5 час., сухой осадок растворяют в воде, подщелачивают Na_2CO_3, примеси удаляют эфиром и этилацетатом, водн. р-р подкисляют 5%-ной CH_3COOH и $CHCl_3$ извлекают диамид N,N'-*бис*-(антипирил-4)-дигликолевой к-ты, т. пл. 204,5° (из этилацетата). 16 *г* II и 4 *г* хлорангидрида фталевой к-ты кипятят в 68 *мл* C_6H_6 2 часа, осадок обрабатывают водой и отделяют диамид N,N'-*бис*-(антипирил-4)-фталевой к-ты, т. пл. 207° (из сп.). С. Гурвич

17960. Из исследований производных антипирина. Яник, Коцва (Z badań nad pochodnymi antypiryny. Janik Bolesław, Kocwa Aleksander), Dissert. pharmac. PAN, 1957, 9, № 1, 43—52 (польск.; рез. русск., англ.)

В продолжение прежних работ (см. РЖХим, 1957, 51269) с целью получения производных антипирина изучены р-ции 1-фенил-2-метил-3-меркапто-4-ацетилпиразолона (I) и 1-фенил-2-метил-3-метилтио-4-ацетилпиразолона (II) с NH_3 и аминами при различных т-рах. 1-фенил-2-метил-3-хлорпиразолон ацетилированием (CH_3COCl в присутствии $AlCl_3$ в среде CS_2) превращен в 1-фенил-2-метил-3-хлор-4-ацетилпиразолон (III), т. пл. 219—220° (из сп. добавлением эф.). Последний получают также нагреванием (10 час.) эквимолекулярных кол-в 1-фенил-2-метил-3-окси-4-ацетилпиразолона (IV) и $POCl_3$. III нагревают в запаянной трубке со спирт. р-ром KHS (150°, 8—10 час.), полученный I выделяют HCl (к-той). При окислении I при ~20° J_2 (в водн. р-ре KJ) или $KMnO_4$ (в ацетоне) образуется соответствующий дисульфид, т. пл. 156—157° (из бзл.). При взаимодействии I при ~20° с NH_3 и аминами получены аддукты общей ф-лы $CH_3COC{=}C(SH)N(CH_3)N(C_6H_5)CO \cdot R$ (V) (перечисляются R, т. пл. в °C V и соответствующего фенилгидразона): NH_3 (Va), 220—221 (из этилацетата), 188—189 (из сп.); $C_2H_5NH_2$, 142—143 (из разб. сп.), 189—190 (из сп.); $OHC_2H_4NH_2$, 187—188 (из разб. сп.), —; $C_6H_5NH_2$, 148 (из сп.), 194—195 (из сп.); *о*-$NH_2C_6H_4CH_3$, 126—127 (из сп.), —; *п*-$NH_2C_6H_4SO_2NH_2$, 283—284 (из разб. сп.), 168—169 (из сп.); α-нафтилэтиламин, 166—167 (из разб. сп.), —. Полученные V стойки к нагреванию с конц. HCl, но при нагревании V (или их фенилгидразонов) с сильными щелочами происходит отщепление амина (NH_3) и образование исходного I (или его фенилгидразона). Из Va и NH_4OH (давл., 160—170°, 8 час.) получен 1-фенил-2-метил-3-амино-4-ацетилпиразолон. При нагревании других V с соответствующими аминами аналогичная р-ция не идет. При окислении 2 *г* Va 3,4 *г* $KMnO_4$ в 200 *мл* воды при 0° образуется IV. Кипячением II с эквимолекулярными кол-вами соответствующих аминов получены соединения общей ф-лы $CH_3COC{=}C(NRR')N(CH_3)N(C_6H_5)CO$ [ниже перечислены R, R', т. пл. в °C): CH_3, CH_3 (VI), 130—131 (из толуола) (т-ра плавления фенилгидразона 189—190° (из толуола)]; H, C_2H_5, 119—120 (из разб. сп.); H, $C_6H_5CH_2$, 174—175 (из сп.); H, CH_2CH_2OH, 154—155 (из воды); NRR' = морфолино, 124—125 (из воды). Полученный VI наряду с антипиретич. действием обладает меньшей токсичностью, чем пирамидон. Я. Штейнберг

17961. Об α-ациламиноакриловых кислотах. II. О бромировании α-ацетамидокоричной кислоты и некоторых ее производных. Пфлегер, Фогт. III. О хлорировании α-ацетамидокоричной кислоты. Пфлегер, Заутер. IV. Влияние растворителя и галоида, стоящих у углерода, имеющего двойную связь, на галоидирование метильных групп азлактонов α-ацетамидокоричной- и α-*п*-толуиламидокоричной кислот. Пфлегер, Маркерт. V. О строении бергмановского «азлактон-побочного продукта» $C_{20}H_{16}O_3N_2$. Пфлегер, Пелц. VI. Реакционная способность метильной группы в 2-метил-4-бензальимидазолонах-5. Пфлегер, Маркерт (Über α-Acylamino-acrylsäuren. II. Über die Bromierung der α-Acetamino-zimtsäure und einiger ihrer Derivate. Pfleger Robert, Vogt Hans. III. Über die Chlorierung der α-Acetamino-zimtsäure. Pfleger Robert, Sauter Artur. IV. Dei Einfluss des Lösungsmittels und des an der Kohlenstoff-Doppelbindung stehenden Halogens auf die Halogenierung der Methylgruppen der α-Acetamino-zimtsäure- und der α-*p*-Toluylamino-zimtsäure-azlactone. Pfleger Robert, Markert Gerhard. V. Über die Struktur des M. Bergmannschen «Azlacton-Nebenprodukts» $C_{20}H_{16}O_3N_2$. Pfleger Robert, Pelz Josef. VI. Die Reaktionsfähigkeit

der Methylgruppe in 2-Methyl-4-benzal-imidazolonen-(5). Pfleger Robert, Markert Gerhard), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1467—1475; 1475—1481; 1482—1488; 1489—1494; 1494—1499 (нем.)

II. **Метиловые (МЭ) и этиловые эфиры (ЭЭ) α-ацетамидокоричной к-ты (Ia — к-та) и ее аналоги при бромировании, независимо от р-рителя, освещения солнечным светом (СС) и избытка Br_2, дают β-бромзамещ. эфиры $C_6H_5CBr{=}C(NHCOCH_2R')COOR$ (II a $R = CH_3$, $R' = H$; б $R = C_2H_5$, $R' = H$; в $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$) и *п*-нитро-IIб (IIг). В то время как IIa гладко омыляется в к-ту, IIв, г и *м*-метокси-*п*-ацетокси-IIa (IIд) испытывают дальнейшее расщепление. Строение II устанавливалось исследованием продуктов гидролиза или замыканием в производные оксазола с помощью $CH_3COONa + CH_3COOH$; при этом неожиданно оказалось, что IIв путем предварительного переацилирования образует 2-метил-5-фенилоксазол. В отличие от эфиров при бромировании соответствующих азлактонов (АЛ) (CH_3COOH, СС) получаются ди- или трибромзамещ. к-ты: $C_6H_5CBr{=}C(NHCOCHRR')COOH$ (III a $R = R' = Br$; б $R = C_6H_5$, $R' = Br$), *п*-нитро-IIIa (IIIв) и *м*-метокси-*п*-ацетокси-IIIa (IIIг). Все III при кислом гидролизе образуют $C_6H_5CH_2COOH$ или ее производные, не содержащие Br и, кроме того (CH_3OH-H_2SO_4-вода), IIIa, в, г образуют $Br_2CHCOOCH_3$, что определяет строение III. При обработке $(CH_3CO)_2O$ III переходит в их АЛ. Эфиры IIIa, г каталитически восстановлены в IIб, д соответственно. При бромировании Ia 3 молями Br_2 получается смесь II ($R = R' = H$) (IIe), IIIa и IIIд ($R = Br$, $R' = H$), последний более легко получается при действии $Na_2S_2O_4$ на холоду на IIIa. Аналогично из IIIб получают II ($R = H$, $R' = C_6H_5$). Каталитич. восстановлением IIIa, г переведены в IIe и *м*-метокси-*п*-ацетокси-IIe соответственно. 10 *г* фенацетуровой к-ты, 5,5 *г* C_6H_5CHO, 11 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 7,7 *г* $C_6H_5CH_2COONa$ нагревают (~100°, 1 час), охлаждают, растирают с водой и отделяют АЛ α-фенацетамидокоричной к-ты (Iб — к-та) выход 44%, т. пл. 105° (из сп.); с абс. CH_3OH (кипячение 1 час) дает МЭ Iб, выход 89%, т. пл. 111° (из водн. CH_3OH). Аналогично (*п*-нитробензальдегид, CH_3COONa, 1,5 часа) получают АЛ *п*-нитро-Ia (Iв — к-та), выход 56%, т. пл. 183,5°; 5 *г* последнего растворяют в 20 *мл* 0,5 н. спирт. NaOH и водой выделяют ЭЭ Iв, выход 91%, т. пл. 179° (из водн. сп.). Аналогично АЛ Iб (ванилин, CH_3COOK, 7 час.) получают АЛ 3-метокси-4-ацетокси-Ia (Iг — к-та), выход 55%, т. пл. 152—153° [из $(CH_3CO)_2O$]. 44 *г* МЭ Ia (т. пл. 122—123°) в 120 *мл* кипящего $CHCl_3$ бромируют (15 мин.) 32 *г* Br_2 в 50 *мл* $CHCl_3$ при пропускании тока сухого CO_2 и выделяют IIa, выход 80%, т. пл. 155—156° (из CH_3OH); из IIe и $(CH_3)_2SO_4$ ($NaHCO_3$), выход 57%. Аналогично из ЭЭ Ia получают IIб, выход 83%, т. пл. 164—165°; из ЭЭ IIIa (CH_3OH, скелетный Ni, H_2), выход 93%. IIa и 10%-ный NaOH дают IIe, выход 68%, т. пл. 180—182° (разл.); из IIIa (CH_3OH-пиридин, скелетный Ni, H_2), выход 74%. Аналогично IIa из МЭ Iб (при 0°) получают IIв, выход 49%, т. пл. 127° (из CH_3OH). IIIб и $Na_2S_2O_4$ в 5%-ном NH_4OH дает β-бром-Iб, выход 92%, т. пл. 193° (разл.; из водн. CH_3OH). Аналогично IIa (~ 20°) из ЭЭ Iв получают IIг, выход 77%, т. пл. 191° (из водн. CH_3OH); из АЛ Iв и Br_2 в $CHCl_3$, выход 53%. Гидрированием (аналогично IIIa) МЭ IIIг получают IIд, выход 71%, т. пл. 180° (из водн. CH_3OH). Также IIIг дает *м*-метокси-4-ацетокси-IIe, выход 53%, т. пл. 195° (разл.; из водн. CH_3OH). 18,7 *г* АЛ Ia в 200 *мл* лед. CH_3COOH бромируют (90—100°, СС) 48 *г* Br_2 и получают IIIa, выход 63%, т. пл. 216° (разл.; из CH_3COOH); МЭ (действием $(CH_3)_2SO_4$), выход 75%, т. пл. 195°; ЭЭ (действием $(C_2H_5)_2SO_4$), выход 68%, т. пл. 161°. Аналогично (пропускание CO_2) АЛ Iб дает IIIб, выход 46%, т. пл. 183° (разл.; из CH_3OH); МЭ (CH_2N_2 в эфире), выход 88%, т. пл. 173—175°. Из АЛ Iв (при 50°) получают IIIв, выход 54%, т. пл. 229° (разл.; из CH_3OH). АЛ Iг (при 100°) дает IIIг, выход 34%, т. пл. 206° (разл.; из водн. CH_3OH); МЭ (CH_2N_2), выход 85%, т. пл. 193° (из CH_3OH). IIe при коротком кипячении в $(CH_3CO)_2O$ дает АЛ, выход 70%, т. пл. 121°. Аналогично получены АЛ IIIa, выход 61%, т. пл. 124°, и АЛ IIIг, выход 52%, т. пл. 179—180°. Из IIIa и $Na_2S_2O_4$ в 5%-ном NH_4OH при т-ре от −5 до +5° получают IIIд, выход 55%, т. пл. 213° (разл.; из CH_3OH): МЭ [$(CH_3)_2SO_4$], выход 72%, т. пл. 146°; ЭЭ [$(C_2H_5)_2SO_4$], выход 41%, т. пл. 116°. IIIд в 20%-ном р-ре Na_2CO_3 (кипячение 10 мин. и подкисление разб. HCl) дает III ($R = OH$, $R' = H$), выход 74%, т. пл. 174° (разл.; из воды); МЭ [$(CH_3)_2SO_4$], выход 57%, т. пл. 152°. 5,2 *г* IIб, 2,5 *г* безводн. CH_3COONa и 25 *мл* лед. CH_3COOH (трубка, 175°, 3 часа) дают ЭЭ 2-метил-5-фенилоксазолкарбоновой-4 к-ты, выход 56%, т. пл. 63° (из бзн.), которая при растворении в 10%-ном р-ре NaOH образует свободную к-ту, выход 85%, т. пл. 182—183° (разл.; из CH_3OH).

III. Хлорирование МЭ Ia приводит к $C_6H_5CCl{=}C(NHCOCH_3)COOCH_3$ (IV — к-та) через промежуточное образование $C_6H_5CHClCCl(NHCOCH_3)COOCH_3$ (V), в то время как при хлорировании Ia идет дальнейшее разложение. При действии Cl_2 в лед. CH_3COOH на АЛ Ia получаются продукты, содержащие атомы Cl и в ацетильной группе; без освещения образуется $C_6H_5CCl{=}C(NHCOCClRR')COOH$ (VI a $R = R' = H$), а при освещении смесь (IV б $R = Cl$, $R' = H$), (VI в $R = R' = Cl$) и хлорированного оксазолона $C_6H_5CCl(OR)CClCOOC(CCl_3){=}N$ (ring; ring closure CCl…N) (VIIa $R = CH_3CO$), который возникает вследствие присоединения ацетилгипохлорида к двойной связи промежуточного АЛ VIв (приведена схема р-ции). Строение VIIa подтверждается расщеплением его анилином в CH_3OH на ацетанилид, Cl_3CCONH_2, $Cl_3CCOOCH_3$, $C_6H_5CHClCOOCH_3$, CO_2 и Cl^-. Наличие CH_3COOH обязательно для получения VIIa, так как при хлорировании в $(CH_3CO)_2O$ VIIa не образуется, а при р-ции в смеси CH_3CH_2COOH и $(CH_3CO)_2O$ получается его аналог (VIIб $R = CH_3CH_2CO$). Строение VIб, в установлено гидролитич. расщеплением на $C_6H_5CH_2COOH$ и $Cl_2CHCOOH$ (из VIб) и, соответственно, $CHCl_3$ (из VIв). Место Cl в VIa доказывается каталитич. гидрированием в-ва до IV. Образование пентабромированного соединения из АЛ Ia никогда не наблюдалось. В р-р 5 *г* МЭ в 20 *мл* лед. CH_3COOH при 0° пропускают 10—15 мин. сухой Cl_2, отгоняют р-ритель (т-ра 30°) и получают V, выход 45%, т. пл. 109—110° (разл.; из CH_3OH): при 110° (1 час) переходит в МЭ IV, выход 73%, т. пл. 139°, который получают также из МЭ Ia и Cl_2 ($CHCl_3$, 0° и упаривание при 60—70°), выход 24%, или из IV и $(CH_3)_2SO_4$ (10%-ный Na_2CO_3), выход 58%. IV получают: из МЭ IV и 10%-ного NaOH, выход 73%; при гидрировании VIa (CH_3OH + пиридин, скелетный Ni) или VIб, выход 71%. IV и $(CH_3CO)_2O$ (кипячение несколько минут) дают АЛ IV, выход 77%, т. пл. 115°. Из АЛ Ia и Cl_2 (лед. CH_3COOH, 80°) получают VIa, выход 20%, т. пл. 213° (разл.; из водн. CH_3OH); МЭ [$(CH_3)_2SO_4$, Na_2CO_3], выход 55%, т. пл. 109°. VIa и 20%-ный р-р Na_2CO_3 (кипячение 15 мин.) дают α-окси-ацетамино-β-хлоркоричную к-ту, выход 42%, т. пл. 199° (разл.; из воды). Из АЛ Ia и Cl_2 (в лед. CH_3COOH, 90°, СС) получают VIб, выход 11%, т. пл. 203° (разл.; из водн. CH_3OH); из маточного р-ра через 24 часа осаждается VIв, выход 9,5%, т. пл. 228° (разл.; из водн. CH_3OH). VIв и $Na_2S_2O_4$ в 10%-ном NH_4OH дают VIб, выход 58%, который получают также при гидрировании VIIa (PtO_2, CH_3COOH), выход 71%. МЭ VIб [$(CH_3)_2SO_4$], выход 62%, т. пл. 162°. VIв и $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 3 мин.) дают АЛ, выход 72%, т. пл. 126°.

В р-р 18,7 *г* АЛ **Ia** в 125 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ пропускают 40 мин. Cl_2 (80°, СС) и через несколько дней отделяют **VIIa**, выход 60%, т. кип. 172°/0,5 *мм*, т. пл. 154° (из CH_3COOH). Аналогично (125 *мл* CH_3CH_2COOH) получают **VIIб**, выход 35%, т. пл. 108°.

IV. Галоидирование АЛ **Ia** в $(CH_3CO)_2O$ или CCl_4, в отличие от лед. CH_3COOH, идет только в CH_3-группе. Из поведения при р-ции эфиров и АЛ **Ia** делается вывод, что CH_3-группа бромируется только тогда, когда оксазолоновое кольцо (ОК) замкнуто и что замещение Н в β-положении идет только при открытом ОК. $C_6H_5CX{=}CCOOC(C_6H_4CH_3\text{-}n){=}N$ (**VIII, а** X = H), имеющий более устойчивое ОК, не бромируется ни в $(CH_3CO)_2O$, ни в CCl_4, напротив, полученный из соответствующей к-ты оксазолон (**VIII, б** X = Br) в $(CH_3CO)_2O$ замещает 1 атом Н, а в CCl_4 2 атома Н в CH_3-группе. Точно так же Br в АЛ **IIe** активирует CH_3-группу. Утверждается, что в CH_3COOH **IIe** и $C_6H_5CBr{=}C(NHCOCHBr_2)COOH$ находятся в равновесии со своими АЛ. В р-р 18,7 *г* АЛ **Ia** в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ пропускают Cl_2 (90°, 45 мин., СС) и получают АЛ $C_6H_5CH{=}C(NHCOCHX_2)COOH$ (**IX** — к-та, **а** X = Cl), выход 25%, т. пл. 158° (из лед. CH_3COOH); при кипячении 1 час в разб. CH_3COOH дает **IXa**, выход 77%, т. пл. 228° (разл.), которая при гидрировании (CH_3OH-пиридин, скелетный Ni) переходит в $C_6H_5CH{=}C(NHCOCH_2X)COOH$ (**X, а** X = Cl), т. пл. 198° (разл.; из воды). Маточный р-р от АЛ **IXa** разбавляют 100 *мл* воды, кипятят 1 час и выделяют **Xa**, выход 18%. 56 *г* АЛ **Ia** и 32 *мл* Br_2 [CH_3COOH—$(CH_3CO)_2O$, 75°, СС] дают АЛ. **IX** (**б** X = Br), выход 40%, т. пл. 180° (из $(CH_3CO)_2O$); с разб. CH_3COOH (10 мин.) переходит в **IXб**, выход 77%, т. пл. 239° (разл.). $Na_2S_2O_4$ в 5%-ном NH_4OH восстанавливает **IXб** в **X** (**б**, X = Br), выход 71%, т. пл. 183° (разл.; из 50%-ной CH_3COOH), которая с 20%-ным Na_2CO_3 (15 мин.) дает **X** (**в**, X = OH), выход 88%, т. пл. 160° (разл.; из воды). **Хв** при 160—165° (15 мин.) переходит в 3-бензаль-2,5-диоксоморфолин, выход 40%, т. пл. 134° (из воды), а с $(CH_3CO)_2O$ при кипячении (15 мин.) дает АЛ **X** (X = $OCOCH_3$), выход 10%, т. пл. 82° (из CCl_4 и CH_3OH). Из 40 *г* *n*-метилгиппуровой к-ты, 12 *г* безводн. CH_3COONa, 30 *мл* C_6H_5CHO и 110 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (100°, 1,5 часа) получают **VIIIa**, выход 82%, т. пл. 184° (из $(CH_3CO)_2O$), который в *изо*-C_3H_7OH-3%-ный водн. р-р NaOH (1 : 3) дает $C_6H_5CX{=}C(NHCOC_6H_4CH_3\text{-}n)COOH$ (**XIa**, X = H), выход 87%, т. пл. 239—240° (из лед. CH_3COOH). **VIIIa** и NaOH в CH_3OH дают МЭ **XIa**, выход 85%, т. пл. 165,5° (из бзл.). Из **XIa** и Br_2(CH_3COOH, 75—80°) получают **XI** (**б** X = Br), выход 38%, т. пл. 168° (разл.; из 60%-ного CH_3OH). МЭ **XIa** и Br_2 в $CHCl_3$ (35—45° и кипячение 30 мин.) дают МЭ **XIб**, выход 50%, т. пл. 152,5° (из *изо*-C_3H_7OH). **XIб** в $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 5 мин.) образует АЛ **XIб**, выход 92%, т. пл. 184°, который при бромировании $(CH_3CO)_2O$, (80°, СС) дает $C_6H_5Br{=}CCOOC(C_6H_4CHXX'){=}N$ (**XII** X = H, X′ = Br); выход 15%, т. пл. 178°; аналогично в кипящем CCl_4 получают **XII** (X = X′ = Br), выход 9%, т. пл. 146,5°. Аналогично последнему АЛ **IIIa** дает АЛ α-трибромацетамино-β-бромкоричной к-ты, выход 5%, т. пл. 141° (из CCl_4).

V. Доказано, что побочный продукт (т. пл. 256°), образующий при синтезе АЛ **Ia** по Бергману (J. Biol. Chem., 1943, 151, 393) из глицина, идентичен продукту, получаемому из $CH_3CONHCH_2COOH$ (**XIII**) и является 1-карбоксиметил-2-стирил-4-бензальимидазолоном-5 (**XIV**). Доказательства основаны на исследовании продуктов расщепления **XIV** и полученного из него при гидрировании 1-карбоксиметил-2-(β-фенилэтил)-4-бензилимидазолидона-5 (**XV**). Предполагается следующий механизм образования **XIV**: АЛ **Ia** + H_2NCH_2COOH → → $C_6H_5CH{=}C(NHCOCH_3)CONHCH_2COOH$ → $C_6H_5CH{=}CCON(CH_2COOH)C(CH_3){=}N$ (в случае **XIII** отщепляется не вода, а CH_3COOH), последний при конденсации с C_6H_5CHO с плохим выходом дает **XIV**. 351 *г* **XIII**, 424 *г* C_6H_5CHO, 180 *г* безводн. CH_3COONa и 750 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают (~100°, 2 часа), отделяют АЛ **Ia**, добавляют 1,2 *л* воды и получают **XIV**, выход 7,1%, т. пл. 256° (из лед. CH_3COOH); перхлорат, выход 65%, т. разл. 170°; МЭ (HCl в CH_3OH), выход 86%, т. пл. 118° (из CH_3OH). **XIV** и $N_2H_4 \cdot H_2O$ в CH_3OH дают глицин, выход 87%. Из 10 *г* **XIV** в 1 *л* CH_3OH (скелетный Ni (из 50 *г* сплава), 35°, 65 *ат*) получают **XV**, выход 85%, т. пл. 182° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 141°, **XV** и CH_3COCl в пиридине (кипячение 15 мин.) дают 3-ацетил-**XV**, выход 91%, т. пл. 138—139° (из воды). 3-нитрозо-**XV** (HNO_2 при 0°), выход 81%, т. пл. 168—169° (из CH_3OH). Из кислого гидролизата **XV** выделены: фенилаланин, глицин, гидрокоричный альдегид (**XVI**), α,γ-дибензилкротоновый альдегид (*n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 144—145°). Последний получен также при кипячении **XVI** с 10%-ной HCl, выход 61%, т. кип. 145°/0,2 *мм*.

VI. АЛ **Ia** с аминами RNH_2 образует амиды $C_6H_5CH{=}C(NHCOCH_3)CONHR$, которые замыкаются в имидазолоны $C_6H_5CH{=}CCONRC(CH_3){=}N$ (**XVII а** R = C_6H_5, **б** R = C_6H_{11}, **в** R = C_3H_7, **г** R = H, **д** R = $CH_2COOC_2H_5$) при нагревании в р-рителе выше 100°, но ниже их т-ры плавления; описанные ранее циклизующие агенты (NaOH, K_2CO_3, $POCl_3$) для получения **XVII** непригодны. В отличие от АЛ **Ia** бромирование **XVIIa, б** приводит к соответствующим $C_6H_5CH{=}CCONRC(CBr_3){=}N$ (**XVIIIa, б**). Большая подвижность атомов Н в CH_3-группе **XVII** по сравнению с АЛ **Ia** проявляется также и в легко протекающей конденсации **XVIIб—д** с C_6H_5CHO с образованием соответствующих стирильных производных $C_6H_5CH{=}CCONRC(CH{=}CHC_6H_5){=}N$ (**XIXб—д**). Омыление **XIXд** приводит к **XIV**, что еще раз подтверждает строение продукта Бергмана. **XIX г** не удается превратить в **XIXд** действием $ClCH_2COOC_2H_5$. В отличие от АЛ **Ia**, неустойчивого к вторичным аминам, **XVIIб** с CH_2O и $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ образует основание Манниха $C_6H_5CH{=}CCON(C_6H_{11})C(CH_2CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl){=}N$ (**XX**). Р-р 10 *г* АЛ **Ia** в 100 *мл* ксилола с 10 *мл* анилина кипятят (13 час., ловушка для воды) и получают **XVIIa**, выход 38%, т. пл. 144° (из CH_3OH). Из АЛ **Ia** и циклогексиламина в C_6H_6 выделяют циклогексиламид **Ia**, выход 81%, т. пл. 209° (разл.; из водн. CH_3OH), который при нагревании в вакууме (210°, 15 мин. и обработка ацетоном) дает **XVIIб**, выход 23%, т. пл. 133,5° (из CH_3OH). **XVIIб** получают также аналогично **XVIIa** (16 час.), выход 37%. Также получают (*н*-$C_3H_7NH_2$, 8 час.) **XVIIв**, выход 45%, т. пл. 88° (из *изо*-C_3H_7OH). АЛ **Ia** в $CHCl_3$ и сухой NH_3 при 40° дают амид **Ia**, выход 96%, т. пл. 203° (разл.), который при нагревании в $HCONH_2$ (135—140°, 1 час, промывают 30%-ным *изо*-C_3H_7OH и водой) дает **XVIIг**, выход 26%, т. пл. 173,5° (разл.; из бзл.). Аналогично из $C_6H_5CH{=}C(NHCOCH_3)CONHCH_2COOC_2H_5$ в $HCONH_2$ получают **XVIIд**, выход 36%, т. пл. 132° (из CH_3OH). К 8 *г* **XVIIa** в 30 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют (80°, СС) 5 *г* Br_2, выливают в воду и отделяют **XVIIIa**, выход 16%, т. пл. 171° (из CH_3OH). Аналогично из **XVIIб** получают **XVIIIб**, выход 14%, т. пл. 171,5° (из этилацетата). 3 *г* **XVIIб**, 0,6 *г* безводн. CH_3COONa, 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,5 *мл* C_6H_5CHO нагревают (97°, 2,5 часа),

через 4 часа отделяют **XIXб**, выход 31%, т. пл. 202,5° (из *изо*-C_3H_7OH). Аналогично получены: **XIXв**, выход 27%, т. пл. 106° (из CH_3OH), **XIXд**, выход 15%, т. пл. 126° (получают также из **XIV** и HCl в спирте, выход 20%), и из **XVIIг** 1-ацетил-**XIXг**, выход 20%, т. пл. 184° (из лед. CH_3COOH). 2 *г* **XVIIг**, 20 *мл* C_6H_6, 6 *мл* лед. CH_3COOH, 2 *мл* C_6H_5CHO и 0,5 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ (кипячение 7 час.) дают **XIXг**, выход 38%, т. пл. 277°; с $(CH_3CO)_2O$ образует 1-ацетил-**XIXг**, выход ~100%. Смесь 3 *г* **XVIIб** в 30 *мл* диоксана, 1,5 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ в 4 *мл* воды и 1,5 *мл* 37%-ного CH_2O (~20°, 36 час.) дает **XX**, выход 28%, т. пл. 177,5° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH добавлением эфира). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 11352.

Б. Дубинин

17962. Непрочное присоединение кислорода к углероду. Монооксисоединение, образующееся при фотоокислении лофина, его изомеризация и строение изомеров. Механизм изомеризации. Дюфресс, Мартель (Union labile de l'oxygène au carbone. Monooxyde résultant de la photooxydation de la lophine. Isomérisation; son mécanisme. Constitutions des deux isomères. Dufraisse Charles, Martel Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 5, 457—461 (франц.)

Среди продуктов фотоокисления 2,4,5-трифенилимидазола (I) в спирт. р-ре найдены N,N'-дибензоилбензамидин и 2,4,5-трифенил-5-оксиизоимидазол (II), т. пл. 185—187° (разл.). Возможно, что II является вторичным продуктом, возникающим из первоначально образующейся 2,5-эндоперекиси 2,4,5-трифенилимидазолина (найденной при фотоокислении I в CS_2) при ее восстановлении спиртом при действии света до 2,4,5-трифенил-2,5-диоксиимидазолина с последующей дегидратацией последнего. При нагревании до 80° II необратимо изомеризуется в 2,4,4-трифенилимидазолинон-5 (III), т. пл. 241—243° (разл.), идентичный с продуктом конденсации бензила и бензамидина. Предложен механизм перегруппировки II → III, основанный на перемещении электронов в имидазольном цикле.

А. Курсанова

17963. Ацилирование и алкилирование имидазолинов и некоторые новые типы имидазолинов. Марксер (The acylation and alkylation of imidazolines and some new types of imidazolines. Marxer Adrian), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 467—472 (англ.)

Ацилирование имидазолинов (Iа—в) приводит к образованию 1,3-диацил-2-алкилиденимидазолидинов.

I; VI; VII

Iа $R=(C_2H_5)_2N$; б $R=C_6H_5$; в R=нафтил

Промежуточными продуктами в этой р-ции, по-видимому, являются диацильные производные сложных эфиров псевдооснований. Действительно, при ацетилировании 2-фенилимидазолина (II) получен 1,3-диацетил-2-ацетокси-2-фенилимидазолидин (III). При алкилировании I обычно образуются смеси моноалкилпроизводного и четвертичной соли последнего. Лишь при действии CH_3J на 2-[(4'-метил-3''-оксидифениламино)-метил]-имидазолин (IV) удалось выделить только йодметилат **IV**. Действием $(CH_3)_2SO_4$ **IV** может быть превращен в метометилсульфат его метильного производного. Синтез монометилзамещ. **I** можно осуществить путем редуктивного метилирования. Взаимодействием нитрилов с $NH(CH_2CH_2NH_2)_2$ или триэтилентетрамином (**V**) в присутствии H_2S получены с хорошим выходом соответственно аминоэтилимидазолины (**VI**) и бисимидазолины типа (**VII**). Некоторые **VII** обладают заметным бактерицидным и фунгицидным действием, но вызывают местное раздражение. 0,1 моля **Iб** растворяют в 50 *мл* абс. C_6H_6 и 0,2 моля $(C_2H_5)_3N$, прибавляют при 60—70° 0,2 моля C_6H_5COCl и нагревают 2 часа при 100°. Затем приливают 100 *мл* воды и отфильтровывают 1,3-дибензоил-2-бензилиденимидазолидин, выход почти колич., т. пл. 137—139° (из этилацетата). 0,1 моля **II** растворяют в 50 *мл* безводн. пиридина и 75 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и оставляют при ~20°; выход **III** 8 *г*, т. пл. 87—89°, гигроскопичен. При продолжительном стоянии на воздухе **III** превращается в N,N'-диацетил-N-бензоилэтилендиамин, т. пл. 69—72° (из бзл.+ петр. эф.). При прибавлении к 0,1 моля **II** в 50 *мл* C_6H_6 0,05 моля C_6H_5COCl в 10 *мл* C_6H_6 с последующим нагреванием (100°, 2 часа), после прибавления C_6H_6 осаждается хлоргидрат **II**, т. пл. 235°. Из частично упаренного в вакууме фильтрата осаждают петр. эфиром 0,05 моля 1-бензоил-2-фенилимидазолина (**VIII**), т. пл. 99—101°. Если кол-во C_6H_5COCl увеличить до 0,1—0,2 моля, выделяются лишь следы хлоргидрата **II** и при стоянии из фильтрата выкристаллизовывается хлоргидрат **VIII** (до 8 раз; ~10% теоретич. кол-ва каждый раз, независимо от продолжительности стояния маточного р-ра), т. пл. 169—171°. При стоянии водн. р-ра хлоргидрата **VIII** выделяется дибензоилэтилендиамин. К 0,15 моля **IV** в 200 *мл* $CHCl_3$ и 150 *мл* абс. спирта приливают 0,1575 моля CH_3J в 50 *мл* абс. спирта, нагревают 5 час. при 90°, упаривают и отделяют йодметилат **IV**, т. пл. 213—216°. 0,1 моля **Iб** растворяют в 175 *мл* абс. спирта, прибавляют 0,11 моля параформа и гидрируют 24 часа над 10 *г* скелетного Ni или Ni-катализатора Рупе; получают 1-метил-2-бензилимидазолин, т. кип. 158—161°/12 *мм*, гигроскопичен; хлоргидрат, т. пл. 185—186°. Для синтеза **VI** 0,2 моля соответствующего нитрила смешивают с 0,22 моля $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$ или $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2N(CH_3)_2$, пропускают в смесь 0,2—0,5 *г* безводн. H_2S, нагревают при 90—120° (обычно при 100—105°) до прекращения выделения NH_3 (от нескольких минут до 7—8 час.) и фракционируют. Получены **VI** (указаны значения R и R' т. кип. в °C/*мм*, т. пл. дихлоргидрата в °C): C_6H_5, CH_3, 135—138/0,05, —; $C_6H_5CH_2$, H, 135/0,03, 193—195 (разл.); $C_6H_5CH_2$, CH_3, 116/0,03, 172—173; нафтил-1-метил-, H, 180—182/0,02, 232—233; $4\text{-}CH_3C_6H_4NHCH_2$, H, 175—177/0,03, 165—170; $4\text{-}CH_3C_6H_4NHCH_2$, CH_3, 168/0,5, 155—157; $(C_6H_5)_2NCH_2$, H, 193/0,08, —; $(C_6H_5)_2NCH_2$, CH_3, 185/0,15, —; $C_6H_5CH_2N(C_6H_5)CH_2$, H, 205—210/0,05, 229—230; $C_6H_5CH_2N(C_6H_5)CH_2$, CH_3, 188/0,06, 210—212; $(C_6H_5CH_2)_2NCH_2$, H, 204/0,08, 178—180 (трихлоргидрат); 4-цикло-$Cl_6H_4N(CC_6H_{11})CH_2$, CH_3, 200/0,04, 214—215. В смесь 0,3 моля $4\text{-}ClC_6H_4NHCH_2CN$ и 0,15 моля **V** пропускают 0,4 *г* безводн. H_2S, нагревают при 110° (7 час.) и приливают 200 *мл* этилацетата; получают **VII** ($R = 4\text{-}ClC_6H_4NHCH_2$, т. пл. 162°, дихлоргидрат (тригидрат), т. пл. 228—231°. Аналогично синтезированы следующие **VII** (указано значение R, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. дихлоргидрата в °C): C_6H_5, 202/0,05, 262—263; $C_6H_5CH_2$, 220/0,15 (т. пл. 121°), 263—266; нафтил-1-метил (**а**), —, 294—295; $(C_6H_5)_2CH$, (**б**), —, (т. пл. 198—200°), —; $C_6H_5N(CH_3)CH_2$ (**в**), —, (т. пл. 88—91°), 155—158; $(C_6H_5)_2NCH_2$ (**г**), —, (т. пл. 180—182°), 250—253; $C_6H_5N(CH_2C_6H_5)CH_2$ (**д**), —, (т. пл. 168—171°), 180; $3\text{-}ClC_6H_4NHCH_2$ (**е**), —, (т. пл. 139—142°), 158—161; $2\text{-}ClC_6H_4NHCH_2$ (**ж**), —, (т. пл. 199—203°), 242—244. **VIIа—ж** разлагаются при перегонке. Если **VII** не выкристаллизовываются по прибавлении этилацетата, р-р упаривают, остаток растворяют в разб. HCl, переосаждают разб. NH_4OH, растворяют в спирте и превращают в хлоргидрат. Дихлоргидраты **VIIе—ж** очень гигроскопичны, после сушки при 12 *мм* содержат 1 моль воды.

Г. Браз

17964. Исследование пиримидина. Действие перекиси водорода на меркаптопиримидины. Цзи Юй-фын, Чэнь Шу-фын (Pyrimidine research: The action of hydrogen peroxide of mercaptopyrimidines. Chi

Yuoh-fong, Chen Shu-fung), 科學記錄 Кэсюэ цзилу, Sci. Rec., 1957, 1, № 1, 49—53 (англ.)

Изучено окисление 30%-ной H_2O_2 в спирте некоторых 4-замещ. 2-этилмеркапто-5-метилпиримидинов (I) и рассмотрен механизм этой р-ции (ср. РЖХим, 1957, 41151). При окислении 4-хлор-I получены: 2-этилсульфонил-5-метил-4-хлорпиримидин (т. пл. 65—66°), 4-хлор-5-метилпиримидин (т. пл. 62—63°) и тимин (II), который образуется, очевидно, при кристаллизации из водн. спирта присутствующего в продукте окисления 2-окси-4-хлор-5-метилпиримидина. Подобное окисление 4-метокси- и 4-этокси-I соответственно дало смеси 4-метокси-2-этилсульфонил-5-метилпиридина, т. пл. 67—68,5° (4-этоксианалог, т. пл. 67—68°) с 4-метокси-2-окси-5-метилпиримидином, т. пл. 182—183° (4-этоксианалог, т. пл. 212—213°) и II. Аналогично при окислении 4-амино-, 4-метиламино- и 4-диэтиламино-I соответственно получены смеси 4-амино-2-этилсульфонил-5-метилпиримидина, т. пл. 135—136,5° (4-метиламиноаналог, т. пл. 138—140; 4-диэтиламиноаналог, т. пл. 139—140°) с 4-амино-2-окси-5-метилпиримидином, хлоргидрат, т. пл. 288—290° (4-метиламиноаналог, основание т. пл. 235°, 4-диэтиламиноаналог, основание т. пл. 232°). Р. Глушков

17965. О реакции β-аминокетонов с аммиаком и соединениями, содержащими оксогруппы, приводящей к образованию 2,3,4,5-тетрагидропиримидинов. Азингер, Тиль, Бальц (Über die Umsetzung von β-Aminoketonen mit Ammoniak und Oxogruppen enthaltenden Verbindungen zu 2,3,4,5-Tetrahydropyrimidinen. Asinger Friedrich, Thiel Max, Baltz Hans), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 464—477 (нем.)

При взаимодействии β-аминокетонов (АК), в частности $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2COCH_3$ (I), или его кислого оксалата (Ia) с альдегидами или кетонами и NH_3 образуются 2,3,4,5-тетрагидропиримидины (II). Для получения II можно исходить не непосредственно из АК, а из α,β-ненасыщ. кетонов, которые присоединяют NH_3 и превращаются в АК в ходе р-ции. Вероятно, АК и оксосоединение сначала дают N-полуацеталь, который затем аминоалкилирует NH_3 с образованием весьма реакционноспособного промежуточного соединения. Последнее стабилизуется путем циклизации и превращения в II: $RCHO + I \rightarrow HOCH(R)NHC(CH_3)_2CH_2COCH_3 \rightarrow [H_2NCH(R)NHC(CH_3)_2CH_2COCH_3] \rightarrow$ 2-R-4,4,6-триметил-II. При р-ции I с CH_3CH_2CHO (III) не поддающийся перегонке полуацеталь был выделен после дегидратации в виде соответствующего шиффова основания (ШО). Ароматич. альдегиды при р-ции с АК вместо ожидаемого II дают ШО. Получение II становится здесь возможным при применении N-замещ. АК, которые не способны образовать ШО, а также в тех случаях, когда N-полуацеталь стабилизирован наличием COOH-группы. В нейтр. и особенно в кислой среде II легко гидролизуются и дают NH_3, исходный АК и соответствующее оксосоединение. Вследствие этого пикраты II, которые можно получить в абс. эфире или безводн. CH_3OH, не удается очистить. Ацетилирование II также не дает удовлетворительных результатов. В смесь 2 молей Ia, 2 молей 35%-ного формалина и 1 л CH_3OH при (—30) — (—20°) пропускают 4—5 час. NH_3 и через 12 час. при ~20° фильтруют и фракционируют; выход 4,4,6-триметил-II 37,6%, т. кип. 61—64°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4700, d_4^{20} 0,9248. Аналогично получают из 65,5 *г* Ia в 115 *г* ацетона и 300 *мл* CH_3OH 2,2,4,4,6-пентаметил-II, выход 66,5%, т. кип. 76—77°/17—18 *мм*, из 200 *г* Ia и 200 *г* диэтилкетона в 1 *л* CH_3OH — 2,2-диэтил-4,4,6-триметил-II, выход 52%, т. кип. 85—90°/15—16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4602, d_4^{20} 0,8830. К 1 молю I при охлаждении прибавляют 1 моль III, перемешивают 12 час. при ~15°, насыщают NH_3 и выделяют 2-этил-4,4,6-триметил-II, выход 34%, т. кип. 62—63°/11 *мм*. Если прервать р-цию до пропускания NH_3 и размешивать реакционный р-р с 70 *г* безводн. K_2CO_3 (18 час.), при разгонке фильтрата получают 62 *г* $CH_3CH_2CH{=}NC(CH_3)_2CH_2COCH_3$. При насыщении NH_3 р-ра 0,4 моля Ia и 0,4 моля *о*-HOC_6H_4CHO в 300 *мл* CH_3OH (охлаждение водой) из упаренного фильтрата выкристаллизовывается салицилальдиацетонамин (IV) выход 32,5%, т. пл. 125—126°; производное с C_6H_5NCO, т. пл. 156—157° (из бзл.). IV образуется с колич. выходом при смешении эквимолярных кол-в I и *о*-HOC_6H_4CHO (охлаждение льдом). Смесь 2 молей окиси мезитила, 2 молей альдегида или кетона и 600 *мл* воды насыщают при 15° NH_3, перемешивают 12 час., прибавляют 300 *мл* 50%-ного р-ра NaOH и извлекают эфиром II. Этим методом синтезированы следующие II (указаны исходный альдегид или кетон, заместители II, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): ацетон, 2,2,4,4,6-пентаметил, 78, 54—56/11—12, —, —; метилэтилкетон, 2,4,4,6-тетраметил-2-этил, 63, 64—68/12, 1,4593, 0,875; циклопентанон, 2,2-тетраметилен-4,4,6-триметил, 75, 84—85/5, 1,4892, 0,9442; циклогексанон, 2,2-пентаметилен-4,4,6-триметил, 62, 95/5, 1,4895, 0,9441; CH_3CHO, 2,4,4,6-тетраметил, 58, 62—64/14, 1,4660, 0,878; III, 2-этил-4,4,6-триметил, 70, 68—71/13, 1,4645, 0,889; $CH_3CH_2CH_2CHO$, 2-*н*-пропил-4,4,6-триметил, 44, 58—62/2, 1,4611, 0,809; $(CH_3)_2CHCHO$, 2-изопропил-4,4,6-триметил, 67, 45,5—48/2,5, 1,4590, 0,8678; $(CH_3)_2CHCH_2CHO$, 2-изобутил-4,4,6-триметил, 31, 60/2,5, 1,4630, 0,8727 (одновременно получено 70 *г* маслянистого в-ва с т. кип. 90°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4540, d_4^{20} 0,8487, вероятно, «гидровалерамида» $[(CH_3)_2CHCH_2CH]_3N_2$; $(CH_3)_3CCHO$, 2-*трет*-бутил-4,4,6-триметил, 61, 48—58/2, 1,4570, 0,9112. Аналогично из оксосоединений и $CH_3COCH{=}CHCH_3$ синтезированы следующие II (обозначения те же, что и выше): CH_3CHO, 2,4,6-триметил, 45, 62—63/12, 1,4682, 1,0982; III, 2-этил-4,6-диметил, 73, 69/11, 1,4661, 0,9002. К 2 молям окиси мезитила при 15—20° приливают за 30 мин. водн. р-р 2 молей CH_3NH_2, перемешивают 4 часа, приливают 2 моля C_6H_5CHO и 115 *г* 30%-ного р-ра NH_4OH, перемешивают еще 12 час. и выделяют $C_6H_5CH{=}NCH_3$, выход 40%, т. кип. 44—45°/2 *мм*, и 2-фенил-3,4,4,6-тетраметил-II, выход 37%, т. кип. 120—123°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5380, d_4^{20} 0,9974. Аналогично из 2 молей $C_6H_5CH{=}CHCOCH_3$, 2 молей CH_3NH_2 и 2 молей C_6H_5CHO синтезирован 2,4-дифенил-3,6-диметил-II, выход 27 *г*, т. кип. 170—175°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5869, d_4^{20} 1,074. Р-р 25 *г* $C_6H_5CH{=}C(COCH_3)COOC_2H_5$ (V) в 200 *мл* спирта при 15—20° насыщают NH_3, удаляют спирт и получают 2,4-дифенил-5-карбэтокси-6-метил-II (IIa), выход 57%, т. пл. 125° (из сп.). Сходным образом синтезируют IIa из 18 *г* V, 8,8 *г* C_6H_5CHO и NH_3 в 150 *мл* спирта, выход 75%. Г. Браз

17966. Триазафенантрены. Часть I. Производные 10-фенил-1,3,9-триазафенантрена. Часть II. Производные 10-фенил-1,2,9-триазафенантрена. Аткинсон, Маттокс (Triazaphenanthrenes. Part I. Derivatives of 10-phenyl-1:3:9-triazaphenanthrene. Part II. Derivatives of 10-phenyl-1:2:9-triazaphenanthrene. Atkinson C. M., Mattocks A. R.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3718—3721; 3722—3726 (англ.)

I. Синтезированы соли 4-R-10-фенил-1,3,9-триазафенантрена (I) и 4-R-10-фенил-1,2,9-триазафенантрена (II) для сравнения биологич. активности с соединениями фенантридиния (III) (антитрипанозомными агентами). Исследованы пути получения 4-ацетил-3-амино-2-фенилхинолина (IV). Установлено, что при

диазотировании 4-ацетил-3-амино-2-фенилхинолина с последующей циклизацией в кислой среде образуется II (R = OH) с выходом 10%, а в щел. 80%. Йодметилаты I (R = H или NH_2) и II (R = NH_2) биологич. активностью не обладают. 54 *г* фенацилфталимида в 200 *мл* горячего спирта смешивают с р-ром 40 *г* KOH в 40 *мл* воды и прибавляют постепенно к р-ру 30 *г* изатина в 200 *мл* спирта, содержащего 12 *г* KOH в 15 *мл* воды, добавляют по частям 25 *г* KOH в 50 *мл* воды, через 3 дня прибавляют почти до нейтр-ции конц. HCl (~ 28 *мл*), отгоняют в вакууме спирт, добавляют воды и подкисляют, осадок обрабатывают 1 *л* горячей 1%-ной HCl, получают 65 *г* 2-фенил-3-фталимидохинолинкарбоновой-4 к-ты (V), т. пл. 278° (разл.; из диоксана). Кипятят (0,5 часа) 40 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 80 *г* V в 300 *мл* CH_3COOH, охлаждают, отделяют 25 *г* 1,4-диоксифталазина (т. пл. ~ 340°), упаривают в вакууме до ~100 *мл* и получают 32 *г* 3-амино-2-фенилхинолинкарбоновой-4 к-ты (VI), т. пл. 223—224° (из диоксана); ацетильное производное, т. пл. 271° (разл.). Кипятят (15 мин.) 105 *г* VI с 300 *мл* $SOCl_2$, отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме, остаток растворяют в 1250 *мл* C_6H_6, в р-р пропускают (30 мин.) сухой NH_3, удаляют р-ритель и получают 75 *г* амида V (VII), т. пл. 343° (из CH_3COOH). Кипятят (2 часа) 112 *г* неочищ. VII с 200 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 400 *мл* пиридина; горячий р-р вливают в 2 *л* воды, выпадает 66 *г* амида VI (VIII), т. пл. 265° (из CH_3OH). Нагревают (175°, 1 час) смесь 50 *г* VIII и 125 *г* P_2O_5, разлагают льдом, подщелачивают NH_4OH и отделяют 48 *г* 3-амино-4-циан-2-фенилхинолина (IX), т. пл. 194° (из бзл.). Кипятят (1 час) 15 *г* VI с 25 *мл* формамида, получают 8 *г* I (R = OH) (Iа), т. пл. 307—308° (из диоксана). Нагревают (150—160°, 22 часа) (запаянная трубка) 7 *г* Iа и 11,5 *г* PCl_5 и выделяют 7,2 *г* I (R = Cl) (Iб), т. пл. 167—168° (из этилацетата или петр. эф.). Пропускают (180°, 1,25 часа) сухой NH_3 в смесь 5 *г* Iб и 20 *г* фенола, нагревают (~ 100°, 0,5 часа) 120 *мл* 3 н. NaOH и получают 4,6 *г* I (R = NH_2) (Iв), т. пл. 233—234° (из бзл.). Iв получают также: а) кипячением (1 час) 10 *г* IX с 70 *мл* формамида (выход 3,15 *г*), б) с плохим выходом при нагревании XI с мочевиной, в) нагреванием (170°— 190°, 30 мин.) I (R = C_6H_5O) (Iг) с CH_3COONH_4; ацетильное производное Iв, т. пл. 251—252° (из CH_3COOH). Кипятят (21 час) 2,5 *г* Iв с 25 *мл* CH_3J и 25 *мл* CH_3OH; выпаривают в вакууме, получают 3,5 *г* йодметилата, т. пл. 239° (разл.; из CH_3OH или CH_3NO_2); из маточного р-ра выделяется другая соль, т. пл. 216° (разл.). Нагревают (~ 100°, 1,5 часа) 1 *г* Iб с 5 *г* фенола и 0,25 *г* KOH, охлаждают и встряхивают (30 мин.) с 60 *мл* 1,5 н. NaOH, получают 1 *г* Iг, т. пл. 193—194° (из бзл.). Кипятят 2,5 часа 9,3 *г* Iб с 11,6 *г* гидразида *п*-толуолсульфокислоты в 220 *мл* $CHCl_3$; осадок (15,8 *г*) прибавляют частями к 200 *мл* 1 н. NaOH; нагревают (~ 100°, 0,5 часа), получают 7,5 *г* I (R = H) (Iд), т. пл. 174—175,5° (из CH_3OH и петр. эф.). Нагревают (~ 100°, 10 мин.) 2,6 *г* Iд с 15 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, растворяют смесь в 50 *мл* теплой воды и извлекают C_6H_6; водн. слой обрабатывают 15 *мл* насыщ. р-ра KJ, получают 3,6 *г* монойодметилата Iд, т. пл. 209° (разл.; из воды). Кипятят (1 час) 1 *г* IV с 10 *мл* формамида и 7 *мл* CH_3COOH и отделяют 0,35 *г* I (R_2 = CH_3), т. пл. 157° (из этилацетата или петр. эф.). При попытке получения N-окиси Iд из Iд и H_2O_2 получают Iа и предположительно 2,4-диокси-10-фенил-1,3,9-триазафенантрен, т. пл. 324°, которое образуется также из Iа и H_2O_2. Нагревают (150—170°, 0,5 часа) 1 *г* VI и 4 *г* мочевины, затем нагревают с 20 *мл* воды, подкисляют 1 *мл* конц. HCl, фильтруют, т. пл. 360°, подщелачивают NH_4OH, выпадает 0,55 *г* VIII. Встряхивают (60—70°, 15 мин.) 1 *г* Iа в 10 *мл* 3 н. NaOH с 1 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, получают 0,7 *г* 1 (или 3) метил-4-оксо-10-фенил-1,3,9-триазафенантрена, т. пл. 174—175° (из сп.). Кипятят (20 мин.) 0,6 *г* Iб и 15 *мл* CH_3ONa (из 0,25 *г* Na), упаривают до 0,5 объема и отделяют I (R = CH_3O), т. пл. 163° (из CH_3OH и петр. эф.).

II. Кипятят (0,5 часа) 40 *г* V с 400 *мл* 50%-ной (по объему) H_2SO_4, разбавляют вдвое, частично нейтрализуют, фильтрат подщелачивают конц. NH_4OH и экстрагируют $CHCl_3$ 15 *г* 3-амино-2-фенилхинолина (X), т. пл. 119°. Из нейтрализованного маточного р-ра извлекают $CHCl_3$ 1 *г* VI. Нагревают (210—220°, 1 час) 2,5 *г* V и 15 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,75); прибавляют 75 *мл* воды, выпадает 2 *г* 2-фенил-3-фталимидохинолина, т. пл. 249—250° (из бзл.); в водн. маточном р-ре присутствует X. Р-р 18 *г* X в 45 *мл* воды и 75 *мл* конц. HCl диазотируют (0°) р-ром 6 *г* $NaNO_2$ в 200 *мл* воды; полученный р-р прибавляют к 54 *г* $SnCl_2$ в 54 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды и оставляют (0°, 30 мин. и ~20°, 12 час.), разбавляют до 1500 *мл* и частично нейтрализуют 25 *г* NaOH в 50 *мл* воды; осаждают Sn и выделяют 14,8 *г* хлоргидрата 3-гидразино-2-фенилхинолина, т. пл. 255° (разл.). Кипятят (5 мин.) 10 *г* последнего, 16 *мл* этилметилкетона, 16 *г* CH_3COONa, 16 *мл* воды и 25 *мл* спирта, выпадает 0,93 *г* соответствующего гидразона (XI), т. пл. 123° (из сп.). Так же получают из пропиофенона неочищ. гидразон (XII). Нагревают (~100°, 6 час.) 9,3 *г* XI с 80 *мл* конц. HCl; выпадает 8,2 *г* 4′,5′-диметил-2-фенилпирроло-(2′,3′-3,4)-хинолина (XIII), который переводят в хлоргидрат, выход 5,9 *г*, т. пл. ~ 300°, и NH_4OH выделяют XIII, т. пл. 304—305° (из бзл.). Нагревают (~100°, 6 час.) 2,8 *г* XII с 30 *мл* конц. HCl и получают хлоргидрат 4′-метил-2,5′-дифенилпирроло-(2′,3′-3,4)-хинолина, т. пл. ~ 300° (из разб. HCl и воды). Кипятят (0,5 часа) 10 *г* V с 30 *мл* $SOCl_2$, смесь охлаждают, обрабатывают 50 *мл* абс. спирта, нагревают (0,5 часа); отгоняют в вакууме, остается этиловый эфир V, т. пл. 192—193° (из абс. сп.). Кипятят (0,5 часа) 50 *г* V, 75 *мл* $SOCl_2$; избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме (в конце с абс. C_6H_6), добавляют 400 *мл* C_6H_6 и прибавляют к горячей суспензии натриймалонового эфира (24 *мл* малонового эфира, 4,2 *г* Na и 200 *мл* C_6H_6); смесь перемешивают 18 час., кипятят 5 час., перемешивают (~ 20°, 18 час.), нагревают до ~ 60°, перемешивают 0,25 часа с 60 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды; органич. р-р упаривают до 50 *мл*; выпадает продукт конденсации (~35 *г*, т. пл. 184°), который (15 *г*) суспендируют в 210 *мл* 35%-ной (по объему) H_2SO_4, кипятят 10 мин. и выливают в 300 *мл* воды, получают 10 *г* 4-ацетил-2-фенил-3-фталимидохинолина (XIV), т. пл. 240—241° (из сп.); оксим, т. пл. 240° (разл.; из CH_3OH); гидразон, т. пл. 196° (из петр. эф.). XIV с 48%-ной HBr дает X. Кипятят (30 мин.) 2 *г* VI и 5 *мл* $SOCl_2$, избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 20 *мл* 15%-ной HCl, через несколько часов фильтрат подщелачивают NH_4OH и из выпавшего осадка извлекают петр. эфиром 0,9 *г* 3-амино-4-хлор-2-фенилхинолина (XV), т. пл. 126°; ацетильное производное, т. пл. 195° (из бзл.); XV при кипячении (1 час) с 55%-ной (по объему) H_2SO_4 образует 3-амино-4-окси-2-фенилхинолин, т. пл. 251° (разл.; из этилацетата-CH_3OH). Пропускают (195 ± 15°, 1,5 часа) в р-р 0,5 *г* XV в 7 *г* фенола сухой NH_3 и выделяют 0,3 *г* 3-амино-4-фенокси-2-фенилхинолина, т. пл. 175°. Прибавляют (0,5 часа) 24 *г* IX к CH_3MgJ (7,2 *г* Mg, 20 *мл* CH_3J в 150 *мл* эфира и 450 *мл* C_6H_6), р-р кипятят (~ 20 час.), перемешивают (3,5 часа) с 1400 *г* льда и 360 *мл* конц. HCl, органич. слой экстрагируют 5 н. HCl (2 × 150 *мл*); кислый р-р подщелачивают и извлекают C_6H_6 соответствующий кетимид, выход 22,4 *г*, т. пл. 133—134° (из бзл.-петр. эф.), при кипячении (15 *г*) с разб. HCl (1 час) образуется 13,8 *г* 4-ацетил-3-амино-2-фенилхинолина (XVI), т. пл. 93—

94°, который аналогично получают при прибавлении (15 мин.) 35 *г* VIII к CH_3MgJ (18 *г* Mg, 54 *г* CH_3J, 225 *мл* эфира и 600 *мл* C_6H_6) и кипячении (3,5 часа) с последующим гидролизом кетимида (29 *г*), выход 25 *г*. Горячий р-р 12 *г* **XVI** в 30 *мл* конц. HCl и 120 *мл* воды охлаждают до —5° и полученную суспензию обрабатывают 3,1 *г* $NaNO_2$ в 60 *мл* воды; смесь перемешивают (< 0°) с 120 *мл* 6 н. NaOH и оставляют при ~ 20° на 2 часа; фильтруют и нейтрализуют, выпадает 10,2 *г* II (R = OH) (**IIа**), т. пл. 262° (из сп.). Если диазораствор нагревают (60°, 4 часа) с конц. HCl, то наряду с IIа образуется 4-ацетил-3-хлор-2-фенилхинолин, т. пл. 100—101°. Кипятят (2,5 часа) 11 *г* **IIа**, 17 *г* PCl_5 и 85 *мл* $POCl_3$ и выделяют 9,4 *г* II (R = Cl) (**IIб**); т. пл. 186° (из этилацетата). Пропускают при 180° сухой NH_3 в р-р 0,4 *г* **IIб** в 2 *г* фенола, нагревают (~ 100°, 15 мин.) смесь с р-ром 4 *г* NaOH в 30 *мл* воды и выделяют 0,4 *г* II (R = C_6H_5O) (**IIв**), т. пл. 221° (из метилацетата). Нагревают (~ 100°, 1,5 часа) 6 *г* **IIб** с 2 *г* NaOH в 30 *г* фенола, охлаждают и обрабатывают теплым 1,5 н. NaOH (350 *мл*), получают 8 *г* **IIв**. Нагревают (180—200°, 3 часа) 1 *г* **IIв** с ~10 *г* CH_3COONH_4; холодную смесь обрабатывают разб. NaOH, получают 0,45 *г* II (R = NH_2) (**IIг**), т. пл. 276° (из CH_3NO_2); ацетильное производное, т. пл. 287—289° (из CH_3COOH). Кипятят (2 часа) 1,2 *г* **IIг** с 10 *мл* CH_3J в 10 *мл* CH_3OH, получают 1,5 *г* йодметилата, т. пл. 285° (разл.; из CH_3OH). Холодный р-р 1 *г* **IIа** в 10 *мл* 3 н. NaOH обрабатывают 1 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают (55°, 5 мин.), получают 0,7 *г* N′-метил-4-оксо-10-фенил-1,2,9-триазафенантрен, т. пл. 280—281° (из сп. и *н*-C_4H_9OH). Кипятят (2 часа) 0,6 *г* **IIб** с 15 *мл* р-ра CH_3ONa (из 0,25 *г* Na), упаривают до 0,5 объема; выпадает 0,6 *г* II (R = CH_3O), т. пл. 194—198° (из сп.). П. Соков

17967. Синтез птеридинов из 4,5-диаминопиримидинов и ароматических α-кетокислот. 1. Синтез птеридинов из 4,5-диаминопиримидинов и фенилпировиноградной кислоты. Баранов С. Н., Гориздра Т. Е., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1703—1707

Конденсацией замещ. 4,5-диаминопиримидинов (I) с фенилпировиноградной к-той (II) синтезированы 8 птеридинов (III). Синтез арилпировиноградных к-т $RCH_2COCOOH$ (IV) осуществлен (см. РЖХим, 1957, 44594) щел. гидролизом 5-арилиден-2-тионоксазолидонов-4 (V), полученных конденсацией 2-тионоксазолидона-4 с ароматич. альдегидами. 10 *г* 5-бензилиден-2-тионоксазолидона-4 в 400 *мл* 10%-ного $Ba(OH)_2$ кипятят 20 мин., подкисляют 10%-ной HCl, выход II 83%. Аналогично из соответствующих V получают следующие IV (перечисляются R, т. пл. V и IV в °C): C_6H_5, 188, 156—157 (из бзл.); *о*-ClC_6H_4, 170—171, 150—151; $C_6H_5CH=CH$, 176, 187—190; *м*-$NO_2C_6H_4$, 213, 180; *о*-HOC_6H_4, 202, 151; фурил, 231, 129—130; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 223, > 285; *п*-HO-*м*-$(OCH_3)C_6H_3$, 237—238, 159—160. По 0,01 моля сульфата 2,6-диокси-I и II и 0,5—0,7 *г* безводн. CH_3COONa кипятят в 50%-ном спирте 10—15 час., выпавший III (X = O, R = R′ = H) переосаждают HCl или CH_3COOH из разб. щел. р-ров, выход 70—75%, т. пл. > 300° (из 50%-ного сп.). Аналогично получают другие III (применяют основание замещ. I без CH_3COONa); перечисляются X, R, R′, конц-ия спирта в %, выход в %, т. пл. в °C: O, CH_3, H, 50, 80, > 300; O, CH_3CH_3, 50, 85, 205; O, C_2H_5, H, 96, 65, 268; O, C_2H_5, CH_3, 96, 70, 209; O, C_6H_5, H, 96, 75, > 300; O, C_6H_5, CH_3, 96, 60, > 300; NH, H, H, 96, 68, > 300. Приведены кривые УФ-спектров III. С. Гурвич

17968. Галоидированные бензтриазолы. Уайли, Хуссунг (Halogenated benzotriazoles. **Wiley Richard H., Hussung Karl F.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4395—4400 (англ.)

4,7- и 5,6-дихлорбензтриазолы (I) присоединяются к сопряженным системам, образуя соответственно 2- и 1-замещ. производные. 4,5,6,7-тетрабромбензтриазол (II) и 5-метил-4, 6,7-трихлорбензтриазол (III) образуют 2-замещ. производные. При галоидировании 2-метил-4-нитро-(IV), 4-нитробензтриазола (V) и 2,5-диметилбензтриазола (VI) происходит замещение NO_2- и CH_3-групп в бензольном кольце хлором с образованием 4,5,6,7-тетрахлорпроизводных. Нитрование 2-метилбензтриазола (VII) приводит к 5-нитро-VII (VIII), при этом показано, что замещение имеет место в положении 5 в других 2-замещ. бензтриазолах. К р-ру 0,069 моля 4,5-дихлор-1,2-динитробензола в 75 *мл* конц. HCl прибавляют р-р 0,414 моля $SnCl_2$ в 300 *мл* конц. HCl, нагревают, полученный дихлоргидрат 4,5-дихлор-1,2-диаминобензола растворяют в воде, обрабатывают 0,069 моля $NaNO_2$ в 15 *мл* воды при 0°, получают 5,6-I, выход 50%, т. пл. 264—266° [из CH_3NO_2 и этилацетата (IX)]. Из 0,02 моля 5,6-I в 100 *мл* 1 н. NaOH и 0,02 моля $(CH_3)_2SO_4$ (~100, 1 час) получают 2-метил-5,6-I (Iа), выход 18%, т. пл. 186—188° (из разб. H_2SO_4 и CH_3OH); из фильтрата после перекристаллизации из разб. H_2SO_4 добавлением воды выделяют 1-метил-I (Iб), выход 31%, т. пл. 210—212° (из CH_3NO_2). 0,08 моля 5,6-I, 0,01 моля кротоновой к-ты и 20 капель C_5H_5N нагревают (100°, 15 час.), выливают в 100 *мл* 1 н. HCl, получают β-1′-(5′,6′-дихлорбензтриазолил)-масляную к-ту (X), выход 64%, т. пл. 174—175° (из CH_3COOH-воды). К р-ру 0,1465 моля 3,6-дихлор-*о*-фенилендиамина в 245 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 45 *мл* воды и при 5° 0,16 моля $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, получают 4,7-I, выход 81%, т. пл. 275—277° (из CH_3NO_2). Аналогично Iа и Iб получают из 4,7-I и $(CH_3)_2SO_4$ в 0,5 н. NaOH 2-метил-4,7-I, выход 17%, т. пл. 174—176° (из разб. H_2SO_4 и CH_3OH), и 1-метил-4,7-I, выход 37%, т. пл. 150—152° (из CCl_4). Аналогично X из 4,7-I и кротоновой к-ты в C_5H_5N (80°, 14 час.) получают β-2′-(4′,7′-дихлорбензтриазолил)-масляную к-ту, выход 45%, т. пл. 158—160° (из разб. CH_3COOH). К плаву 0,01 моля 4,7-I и 0,01 моля бензальацетофенона (XI) прибавляют 4 капли р-ра $C_6H_5CH_2$-$(CH_3)_3NOH$ (XII), нагревают (80°, 3 часа), выделяют β-фенил-β-2′-(4′,7′-дихлорбензтриазолил)- пропиофенон, выход 67%, т. пл. 150—151° (из сп.). Р-р 0,1 моля бензтриазола и 0,45 моля Br_2 в 150 *мл* конц. HNO_3 кипятят 30 час., получают II, выход 54%, т. пл. 262—266° (из CH_3COOH). Из 0,03 моля 5-хлорбензтриазола и 0,13 моля Br_2 в 60 *мл* конц. HNO_3 (кипячение 22 часа) получают 5-хлор-4,6,7-трибромбензтриазол, выход 56%, т. пл. 249—251° (из CH_3OH). Аналогично получают следующие замещ. II (перечисляются исходное в-во, заместитель II, выход в %, т. пл. °C, р-ритель): 1-VII, 1-CH_3, 48, 225—226, CH_3NO_2; 2-VII, 2-CH_3 (кипячение 8 час.), 67, 250—253, CH_3NO_2; 1-этилбензтриазол (XIII), 1-C_2H_5, 68, 150—152, IX; 2-XIII, 2-C_2H_5, 21, 167—170, IX. Р-р 4,2 ммоля 1-метил-6-хлорбензтриазола (XIV) и 25 ммолей Br_2 в 25 *мл* конц. HNO_3 кипятят 24 часа, получают 1-метил-6-хлор-4,5,7-трибромбензтриазол, выход 71%, т. пл. 213—214,5° (из CH_3NO_2). 0,01 моля II, 0,01 моля XI и 10 капель р-ра XII нагревают (80°, 20 час.), выделяют β-фенил-β-2′-(4′,5′,6′,7′-тетрабромбензтриазолил)-пропиофенон, выход 45%, т. пл. 195—198° (из CH_3NO_2). Аналогично: а) из III и XI получают β-фенил-β-2′-(4′,6′,7′-трихлор-5′-метилбензтриазолил)-пропиофенон, выход 52%, т. пл. 173—175° (из CH_3NO_2); б) из III и акриламида получают амид β-2′-(4′,6′,7′-трихлор-5′-метилбензтриазолил)- пропионовой к-ты, выход 85%, т. пл. 259—260° (из IX); в) из III, акрилнитрила получают нитрил β-2′-(4′,6′,7′-трихлор-5′-метилбензтриазолил)-пропионовой к-ты, выход 24%, т. пл. 189—190° (из CH_3OH). Из 8,5 ммоля 2-диметил-

аминоэтил-4,5,6,7-тетрахлорбензтриазола (**XV**) в 175 *мл* ацетона и 0,03 моля CH_3J получают йодметилат **XV**, выход 80%, т. пл. 249—250° (разл.; из сп.). К р-ру 0,01 моля **XV** в 75 *мл* CH_3OH прибавляют 0,01 моля $(CH_3)_2SO_4$, выпаривают досуха, растворяют в 50 *мл* воды и 10 *мл* конц. HCl, прибавляют 0,01 моля $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ при кипении, кипятят несколько минут, выделяют дихлорметилат **XV**, выход 79%, т. пл. 236—237° (из CH_3NO_2). Из 0,082 моля 4,5,6,7-тетрахлорбензтриазола (**XVI**) в 500 *мл* 0,5 н. KOH и 0,082 моля хлоргидрата диметиламиноэтилхлорида (~100°, 30 мин.) выделяют 1-диметиламиноэтил-**XVI**, выход 13%, т. пл. 93—95° (из сп.). К 10 *мл* $SOCl_2$ прибавляют 1,7 *г* β-2′-(4′,5′,6′,7′-тетрахлорбензтриазолил)-масляную к-ту (**XVII**), $SOCl_2$ отгоняют, остаток по каплям прибавляют к 20 *мл* охлажд. конц. NH_4OH, получают амид **XVII**, выход 95%, т. пл. 228—229° (из CH_3NO_2). 1,5 *г* **XIII** в 300 *мл* конц. HCl и 100 *мл* конц. HNO_3 кипятят 52 часа, получают 1-этил-**XVI**, выход 81%, т. пл. 114—117° (из CH_3OH). Аналогично из 2-**XIII** получают 2-этил-**XVI**, выход 63%, т. пл. 160—163° (из CH_3OH). 0,06 моля $SnCl_2$ в 50 *мл* конц. HCl и 0,02 моля **V** в 20 *мл* конц. HCl нагревают до кипения, отфильтровывают хлоростаннат, выделяют SnS, фильтрат подкисляют 50%-ной H_2SO_4, прибавляют $NaNO_2$ при 0°, выливают в 300 *мл* льда-воды, прибавляют избыток KJ в воде, J_2 восстанавливают Na_2SO_3, прибавляют 10 *г* CH_3COONa, нейтрализуют 6 н. NaOH до pH 3, выделяют 4-йодбензтриазол, выход 16,3%, т. пл. 216—218° (из воды). К р-ру 0,083 моля 2-нитро-5-хлор-N-метиланилина в 20 *мл* конц. HCl прибавляют 0,25 моля $SnCl_2$ в 150 *мл* конц. HCl, выливают в 500 *мл* воды, подщелачивают водн. р-ром KOH, экстрагируют эфиром, экстракты извлекают 1 н. HCl, обрабатывают 0,092 моля $NaNO_2$ при 10°, выделяют **XIV**, выход 29%, т. кип. 165°/25 *мм*, т. пл. 121—123° (из CCl_4). Из р-ра CH_2N_2 в эфире и **V** в эфире получают **IV**, выход 95,5%, т. пл. 183—184° (из **IX**). Р-р 0,03 моля **VII** в 40 *мл* воды и 20 *мл* конц. HNO_3 кипятят 60 час., получают **VIII**, выход 32%, т. пл. 150—152° (из сп.). Из 1 ммоля **IV** в 39 *мл* конц. HCl и 13 *мл* конц. HNO_3 (кипячение 3 часа) выделяют 2-метил-**XVI**, выход 22%, т. пл. 182—184°. Аналогично получают замещ. **XVI** (перечисляются исходное в-во, заместитель **XVI**, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): 1-**VII**, 1-CH_3, 57, 193—196, CCl_4; **V**, —, 62, 256—260°, CH_3NO_2; **VI**, 2-CH_3, —, 181—183, CH_3OH. Р-р CH_2N_2 в эфире и 0,1 моля 5-**VII** в эфире кипятят, сушат над Na_2SO_4, пропускают сухой HCl (газ), фильтруют, из эфирного р-ра выделяют **VI**, выход 60%, т. кип. 117°/12 *мм*. Из β-1′-(бензтриазолил)-масляной к-ты (**XVIII**) аналогично амиду **XVII** получают амид **XVIII** к-ты, выход 30%, т. пл. 104—105° (из воды). Ю. Р.

17969. Триазины. XVII. ***Симм*-триазин из *симм*-триазин-трикарбоновой-2,4,6 кислоты. Грундман, Кобер** (Triazines. XVII. *s*-Triazine from *s*-triazine-2,4,6-tricarbonic acid. Grundmann Christoph, Kober Ehrenfried), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1392—1394 (англ.)

Описан метод получения *симм*-триазинтрикарбоновой-2,4,6 к-ты (**Iа**), из ее три-К-соли (**Iб**) через хлорангидрид (**Iв**) (различные способы непосредственного выделения **Iа** из **Iб** дают сильно загрязненный продукт). Декарбоксилирование **Iа** приводит к *симм*-триазину (**Iг**). При взаимодействии **Iв** с CH_3OH, C_2H_5OH и CH_3SH получены соответственно триметиловый эфир **Iа** (**Iд**), триэтиловый эфир **Iа** (**Iе**) и триметиловый эфир три-*тио*-**Iа** (**Iж**); аналогично с метиланилином (**II**) выделен три-N-метиланилид (**Iз**). Р-ция **Iв** с $C_6H_6(AlCl_3)$ приводит к 2,4,6-трибензоил-*симм*-триазину (**Iи**), а с этиловым эфиром диазоуксусной к-ты (**III**) — к 2,4,6-три-(карбэтоксидиазоацетил)-*симм*-триазину (**Iк**). 39 *г* **Iе** (Ott, Ber., 1919, 52, 661) добавляют к 175 *мл* 2 н. KOH при 0°, перемешивают 3 часа, фильтрат приливают к 1 *л* абс. спирта, выход **Iб** 99%. 37 *г* **Iб** добавляют (10 мин.) к 160 *г* $POCl_3$, кипятят 2 часа, извлекают абс. эфиром (3 × 100 *мл*) и выделяют **Iв**, выход 73%, т. кип. 114—115°/0,2 *мм*, т. пл. 54,5—56°, d_4^{20} 1,647; из **Iв** с CH_3OH и C_2H_5OH получают **Iд**, выход 44%, т. пл. 159,5—162° (из CH_3OH), и **Iе**, выход 91%, т. пл. 169—170°. При гидролизе эфир. р-ра **Iв** ледяной водой наряду с неочищ. **Iа** получают циануровую и оксаминовую к-ты. 14,4 *г* **Iв** добавляют по каплям при 0° к 50 *г* безводн. HCOOH, перемешивают 14 час. (20°) и через 2 дня отделяют **Iа**, выход 82%, очищают экстракцией эфиром (в аппарате Сокслета) 48 час., т. разл. > 160° (обугливается ~350°). Смесь 2 *г* чистой **Iа** и 0,2 *г* Cu-порошка возгоняют (охлаждая возгон твердым CO_2), возгон тотчас же извлекают абс. эфиром (если эта операция длится более 20 мин., выход < 2%), эфир отгоняют на колонке до начала кристаллизации, охлаждают до —20° несколько часов и отделяют **Iг**, выход 34,1%; 3,8 *г* **Iа** и 0,9 Cu-порошка кипятят в 47 *г* абс. хинолина 6 час. в токе N_2, выход **Iг** 23,6%. К 13,5 *г* **Iа** в 110 *мл* эфира добавляют (0°, 20 мин.) р-р 16,05 *г* **II** и 12 *г* абс. пиридина в 100 *мл* эфира, перемешивают 2 часа и выделяют **Iз**, выход 88,8%, т. пл. 277—278° (из CH_3OH или водн. ацетона). К 100 *мл* CH_3SH при —20° добавляют 13,4 *г* **Iв** в 300 *мл* абс. эфира, оставляют нагреваться до ~ 20° и выделяют **Iж**, т. пл. 177—178° (из лигр. и хлф.). В р-р 13,4 *г* **Iв** в 250 *мл* абс. C_6H_6 при 0° вносят 34 *г* безводн. $AlCl_3$, перемешивают 17 час. при 20—25° и выделяют **Iи**, выход 75%, т. пл. 157—161° (из лигр.). К 6,7 *г* **Iв** в 100 *мл* эфира добавляют 18,8 *г* **III** в 70 *мл* эфира при 0°, через 3 дня (~ 20°) кипятят 4 часа, удаляют избыток **III** и примесь $ClCH_2COOC_2H_5$ (т. кип. 84—89°/7 *мм*), получают **Iк**, выход 28,8%, т. пл. 36—39° (неоднократное переосаждение из эф. + петр. эф., ацетона и снова эф. + петр. эф.). Сообщение XVI, РЖХим, 1957, 34425. С. Гурвич

17970. Триазины. XVIII. Реакция алифатических диазосоединений с хлор-*симм*-триазинами. Грундман, Кобер (Triazines. XVIII. The reaction of aliphatic diazocompounds with chloro-*s*-triazines. Grundmann Christoph, Kober Ehrenfried), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 944—948 (англ.)

При взаимодействии дихлор-(**I**)-*симм*-триазина (**II**) с CH_2N_2 и его гомологами получены α-диазоалкилзамещ. триазины $\overline{N{=}CClN{=}CRN{=}C}CR'{=}N_2$ (**III**, где **а** R = Cl, R′ = H; **б** R = CH_3, R′ = H; **в** R = C_6H_5, R′ = H; **г** R = Cl, R′ = CH_3; **д** R = Cl, R′ = $COOC_2H_5$). При этом обычно происходит замена только 1 атома Cl. При продолжительном взаимодействии **II** с избытком CH_2N_2 происходит замена второго атома Cl, однако, индивидуальный продукт выделен не был. Атомы Cl в **III**, не затрагивая диазогруппы, можно заменить на алкокси-алктио- или аминогруппы с образованием $\overline{N{=}CRN{=}CR'N{=}C}CHN_2$ [**IV**, где **а** R = R′ = OCH_3; **б** R = R′ = OC_2H_5; **в** R = R′ = SCH_3; **г** R = R′ = SC_2H_5; **д** R = R′ = SC_6H_5; **е** R = Cl, R′ = NH_2; **ж** R = R′ = NH_2; **з** R = Cl, R′ = $N(C_2H_5)_2$; **и** R = R′ = $N(C_2H_5)_2$; **к** R = R′ = $N(CH_2)_2$. Соединения типа **IVк** могут обладать цитостатич. активностью. Диазогруппа в **III** и **IV** по своим свойствам близка к производным диазоуксусной к-ты; так, при взаимодействии **IV** с 1 молем галоида в CCl_4 (~ 20°, 24 часа или нагревание 2—3 часа) получены дигалоидметил-*симм*-триазины $\overline{N{=}CRN{=}CRN{=}C}CHX_2$ (**V**), а с к-тами (с HCl в эф.) — галоидметил-

симм-триазины $N{=}CRN{=}CRN{=}CCH_2X$ (**VI**). Получены следующие **V** (перечисляются X, R, выход в %, т. кип. в °C/*мм* и *nD*): Cl, Cl, 72, 78—82/0,05, 1,5550 (25°); J, Cl 89,5, —, т. пл. 89—91° [из лигр. (**VII**)]; Cl, OCH_3, 33,4, 86—88/0,045, 1,5200 (23°); Br, OCH_3, 71,2, 112—113/0,017, 1,5628 (27°). Получены следующие **VI** (перечисляются X, R, выход в % и т. пл. в °C (из **VII**)): Cl, Cl (**VIa**), 76 (т. кип. 70—71°/0,05 *мм*, $n^{38,5}D$ 1,5461), 36—37 (аллотропная форма, т. пл. 20,5°); Cl, OCH_3 (**VIб**), 27, 58—58,5; Cl, OH (**VIв**), 70, 218—220 (хлоргидрат); OH, OCH_3, 57, 115—116; $OOCCH_3$, OCH_3, 74, 44,5—45,5°; $OOCC_6H_5$, OCH_3, 81, 84—86; $OOCC_6H_4NH_2$-*n*, $N(C_2H_5)_2$, 88, 88—89. **VIв** образуется наряду с **VIб** при продолжительном действии HCl на **IVa**: при этом происходит омыление OCH_3-групп. При сочетании с β-нафтолом **VIв** дает 4,6-диокси-2-(2′-нафтоксиметил)-*симм*-триазин, выход 90%, т. пл. 300° (разл.; из CH_3COOH). При кипячении (2 часа) **VIa** в CH_3OH с 2 молями CH_3ONa получен **VIб**, выход 92%, а с NH_3 в спирте (при 0°) **VIa** дает **VI** (X = Cl, R = NH_2), выход 66%, темнеет > 220°, но не плавится при 330° (из воды), что указывает на меньшую подвижность Cl в хлорметиленовой группе по сравнению с атомами Cl, связанными непосредственно с триазиновым кольцом. 44,3 *г* **II** в 800 *мл* эфира прибавляют при 0° к 23 *г* CH_2N_2 в 1 *л* эфира, оставляют на 2 дня при ≃ 20°, фильтрат упаривают в вакууме, экстрагируют горячим **VII**, оставляют на 2 дня при —25°, получают **IIIa**, выход 87,5%, т. пл. 111,5—112,5° (возгонкой при 100—125°). Аналогично из 24,6 *г* 2-метил-I в 700 *мл* абс. эфира и 14 *г* CH_2N_2 в 600 *мл* абс. эфира получают **IIIб** (иглы, которые отделяют вручную от 2-метил-I), выход 0,8 *г*, т. пл. 89—90° (из **VII**). Из 11,3 *г* 2-фенил-I в 700 *мл* эфира и 11,5 *г* CH_2N_2 в 500 *мл* эфира получают **IIIв**, выход 76,3%, т. пл. 107—109° (из **VII**). Из 18,45 *г* **II** и 0,3 моля $C_2H_4N_2$ полученный продукт, как описано для **IIIa**, экстрагируют кипящим **VII** (1250 *мл*), оставляют на 12 час. при ≃ 20°, декантируют, упаривают в вакууме до небольшого объема, получают **IIIг**, выход 3,55 *г*, т. пл. 100—101° (из **VII**). 0,066 моля $C_2H_5OCOCHN_2$ и 0,01 моля **II** в 40 *мл* **VII** кипятят 9 час., упаривают в вакууме, под конец при 135° (баня)/3,5 *мм* получают **IIIд**, выход 0,68 *г*, т. пл. 53—54° (из **VII**). К 38 *г* **IIIa** в 650 *мл* CH_3OH прибавляют CH_3ONa (из 9,2 *г* Na и 250 *мл* CH_3OH) при 0°, оставляют на 24 часа, кипятят 30 мин., фильтрат упаривают в вакууме, остаток экстрагируют кипящим **VII**, получают **IVa**, выход 78,4%, т. пл. 105—106° (возгонкой при 110—135°/0,015 *мм*). Аналогично получают **IVб**, выход 70%, т. пл. 62,5° (из **VII**). 1,15 *г* Na растворяют в 50 *г* CH_3SH при —20 —0°, избыток CH_3SH удаляют, остаток суспендируют в 100 *мл* ксилола и при 0° прибавляют 4,75 *г* **IIIa**, перемешивают 10 час. при ≃ 20° и 30 мин. при 50—60° (все в токе N_2), фильтрат упаривают в вакууме при 50°, получают **IVв**, выход 70%, т. пл. 112—115° (из **VII**). Аналогично получают **IVг**, т. пл. 34—35° (из петр. эф.). 1,15 *г* Na в 85 *г* C_6H_5SH кипятят в атмосфере N_2, упаривают в вакууме, остаток при р-ции с **IIIa** (4,75 *г*), как описано выше, дает **IVд**, выход 83%, т. пл. 98—99° (из **VII**). Пропускают 2 часа NH_3 через кипящий р-р 4 *г* **IIIa** в 100 *мл* абс. CH_3CN, охлаждают, фильтрат упаривают в вакууме досуха и экстрагируют эфиром **IVe**, выход 60,8%, т. пл. 186° (разл.; из **VII**). 70 *мл* жидкого NH_3 и 4,75 *г* **IIIa** оставляют на 8 час. при 60°, NH_3 упаривают, остаток промывают насыщ. NH_4OH, нагревают 1 мин. с 50 *мл* спирта, 25 *мл* воды и 3 *мл* конц. NH_4OH, из полученного осадка экстрагируют эфиром **IVж**, выход 82%, т. пл. > 230° (разл.). 4,75 *г* **IIIa** в 200 *мл* **VII** прибавляют при 0° к 20 *г* $(C_2H_5)_2NH$ в 100 *мл* **VII**, кипятят 2 часа, фильтрат промывают, упаривают, получают **IVи**, выход 83%, т. кип. 110—115°/0,035 *мм*. С 2 молями $(C_2H_5)_2NH$ в эфире (~20°, 24 часа) получают **IVз**, выход 79%, т. пл. 52,5° (из **VII**). **IVк** получают из **IIIa** с 2 молями этиленимина и в присутствии 2 молей $(C_2H_5)_3N$ в кипящем эфире, выход 52%, т. пл. 108° (разл.; из **VII**). М. Линькова

17971. Синтез производных иминотетразолина как противотрихомонадных и противогрибковых агентов. Хербст, Фробергер (Synthesis of iminotetrazoline derivatives as trichomonacidal and fungicidal agents. Herbst Robert M., Froberger Charles F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1050—1053 (англ.)

Синтезирован ряд 1-*н*-алкил-5-аминотетразолов *н*-$RNN{=}NN{=}CNH_2$ (**I**), которые при действии бензил-, замещ. бензил-, 2-фенилэтил- и 3-фенилпропилхлоридов образуют хлоргидраты 1,4-дизамещ. 5-иминотетразолинов *н*-$RNN{=}NNR'C{=}NH \cdot HCl$ (**II**). Строение **II** подтверждено получением **II** (R = C_8H_{17}, R′ = $C_6H_5CH_2$) (**IIa**) при октилировании **I** (R = $C_6H_5CH_2$) или бензилировании **I** (R = C_8H_{17}) (**Ia**). Аналогично **Ia** при метилировании и этилировании дает в-ва, идентичные полученным при октилировании **I** (R = CH_3 или C_2H_5) соответственно. Испытания показали, что **II** обладают высокой активностью против протозоа и плесени. **Метод А.** К р-ру 0,6 моля *н*-$C_8H_{17}CN$ в 550 *мл* 14%-ного р-ра HN_3 (1,8 моля) прибавляют при 33—38° по каплям (под поверхность р-ра) 175 *мл* конц. H_2SO_4, размешивают (~20°, 23 часа), слой H_2SO_4 выливают на 1,5 *кг* льда, нейтрализуют 50%-ным KOH и из осадка **Ia** экстрагируют 1 *л* кипящего 99%-ного *изо*-C_3H_7OH (**III**) и затем 750 *мл* 90%-ного **III**, выход 48%, т. пл. 161—162°. **Метод Б.** К р-ру 0,33 моля *н*-$C_8H_{17}NH_2$ в 350 *мл* спирта прибавляют по каплям (здесь и далее т-ра < 10°) р-р 0,33 моля BrCN в 60 *мл* воды и 60 *мл* спирта и затем немедленно 13 *г* NaOH в 40 *мл* воды, размешивают 1 час при 0°, быстро прибавляют 0,66 моля NaN_3 в 125 *мл* воды и медленно 57 *мл* конц. HCl + +57 *мл* воды, размешивают (0°, 2 часа), нагревают (~100°, 3 часа) и получают **Ia**, выход 64%. Аналогично получены следующие **I** (перечисляются R, метод, выход в %, т. пл. в °C): C_5H_{11}, Б, 52, 165—166; C_6H_{13}, Б, 49, 166—167; C_7H_{15}, Б, 56, 164—165; C_9H_{19}, А, 36, 160—161; $C_{10}H_{21}$, А, 45, 162—163 (Б, выход 51%); $C_{11}H_{23}$, А, 43, 158—159; $C_{13}H_{27}$, А, 38, 157—158; $C_{14}H_{29}$, А, 31, 156—157; $C_{15}H_{31}$, А, 35, 155—156; $C_{17}H_{35}$, А, 40, 154—155; $C_6H_5CH_2$, Б, 72, 187—188 (А, выход 29%; при бензилировании 5-аминотетразола выход 19%); $C_6H_5CH_2CH_2$, Б, 81, 176. Смесь 15 *г* **Ia** и 11,4 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ нагревают (120—125°, 8 час.), растворяют в 100 *мл* горячего спирта, разбавляют 300 *мл* теплой воды, осветляют углем и получают **IIa**, выход 95%, т. пл. 163—165° (из смеси 170 *мл* воды, 85 *мл* спирта и 2,5 *мл* конц. HCl). Аналогично из **Ia** и $C_6H_5CH_2Br$ получают бромгидрат, выход 81%, т. пл. 165—166° (из 50%-ного сп.). 15 *г* **Ia** и 15 *г* *n*-хлорбензилхлорида нагревают (120—125°, 4 часа), растворяют в миним. кол-ве горячего спирта разбавляют 500 *мл* воды, отгоняют *n*-$ClC_6H_4CH_2Cl$ с паром, щелочью и C_6H_6 выделяют основание **II** (R = C_8H_{17}, R′ = *n*-$ClC_6H_4CH_2$), т. пл. 52—53° (из *н*-гексана); хлоргидрат, выход 89%, т. пл. 165—166° (из разб. сп.). Аналогично получены следующие **II** [перечисляются R, R′, выход в %; т. пл. в °C (из разб. сп.; если в-во окрашено, то его предварительно кристаллизуют из C_6H_6 или толуола)]: C_5H_{11}, *n*-$ClC_6H_4CH_2$, 60, 151—152; C_5H_{11}, $C_6H_5(CH_2)_3$, 51, 177—178; C_6H_{13}, *n*-$ClC_6H_4CH_2$, 82, 166—167; C_6H_{13}, $C_6H_5CH_2CH_2$, 43, 229—230 (разл.); C_6H_{13}, $C_6H_5(CH_2)_3$, 55, 171—172; C_7H_{15}, 161—162; C_8H_{17}, *м*-$CH_3C_6H_4CH_2$, 66, 163—164; C_8H_{17}, *n*-$CH_3C_6H_4CH_2$, 21, 159—160; C_8H_{17}, *o*-$ClC_6H_4CH_2$, 73, 167—

n-$ClC_6H_4CH_2$, 90, 151—152; C_8H_{17}, *o*-$CH_3C_6H_4CH_2$, 54, 168; C_8H_{17}, *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2$, 42, 155—156; C_8H_{17}, *n*-O_2N-$C_6H_4CH_2$, 70, 168—169; C_8H_{17}, 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 68, 167—168; C_8H_{17}, 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 74, 159—160; C_8H_{17}, 2-HO-5-$O_2NC_6H_3CH_2$, 47, 184—186; C_8H_{17}, $C_6H_5CH_2CH_2$, 64, 207—208; C_8H_{17}, $C_6H_5(CH_2)_3$, 62, 153—154; C_9H_{19}, $C_6H_5CH_2$, 86, 161—162; C_9H_{19}, *n*-$ClC_6H_4CH_2$, 79, 152—153; C_9H_{19}, 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 65, 143—144; $C_{10}H_{21}$, $C_6H_5CH_2$, 75, 156—157; $C_{10}H_{21}$, *n*-$ClC_6H_4CH_2$, 83, 152—154; $C_{11}H_{23}$, $C_6H_5CH_2$, 90, 154—155; $C_{11}H_{23}$, *n*-$ClC_6H_4CH_2$, 90, 145—146; $C_{13}H_{27}$, $C_6H_5CH_2$, 67, 155—156; $C_{14}H_{29}$, $C_6H_5CH_2$, 83, 153—154; $C_{14}H_{29}$, 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 78, 139—141; $C_{15}H_{31}$, $C_6H_5CH_2$, 87, 152—153; $C_{15}H_{31}$, *м*-$CH_3C_6H_4CH_2$, 60, 141—142; $C_{17}H_{35}$, $C_6H_5CH_2$, 89, 145—146; $C_{17}H_{35}$, *n*-$CH_3C_6H_4CH_2$, 50, 133—135; $C_{17}H_{35}$, *o*-$ClC_6H_4CH_2$, 74, 143—145. При гидрировании 1,6 *г* **IIa**, полученного из I ($R = C_6H_5CH_2$), (спирт, PdO, 3,5 *ат* H_2), выделяют 0,9 *г* **Ia**, что подтверждает положение *н*-C_8H_{17}-группы в **IIa**. Смесь **Ia** и $(CH_3)_2SO_4$ (по 0,1 моля) нагревают (120—125°, 3 часа), растворяют в воде, подщелачивают, насыщают K_2CO_3 и C_6H_6 экстрагируют основание, которое с конц. HCl в 90%-ном **III** дает **II** ($R = C_8H_{17}$, $R' = CH_3$), выход 65%, т. пл. 200—201° (из 99%-ного **III** добавлением эфира); основание, т. кип. 147—151°/4 *мм*; фенилтиомочевинное производное (из C_6H_5NCS), т. пл. 83,5—84° (из сп.); 3,5-динитробензоильное производное, т. пл. 70,5—71° (из водн. сп.). Из **Ia** и $(C_2H_5)_2SO_4$ или I ($R = C_2H_5$) и *н*-$C_8H_{17}Cl$ (трубка, спирт, 180°, 48 час.) получают **II** ($R = C_8H_{17}$, $R' = C_2H_5$), т. пл. 165—166° (из **III**); основание, т. кип. 160—164°/8 *мм*; *n*-нитробензоильное производное, т. пл. 56—57° (из водн. сп.); 3,5-динитробензоильное производное, т. пл. 57—58° (из водн. сп.). Б. Дубинин

17972. Образование оксотиоморфолидов в реакции Вильгеродта. Барретт (The formation of oxothiomorpholides in the Willgerodt reaction. Barrett P. A.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2056—2064 (англ.)

При проведении р-ции Вильгеродта [сера — морфолин (I)] с $C_6H_5COCH_3$ (II), *n*-диметиламино-II (III), $C_6H_5COCH_2CH_3$ (IV), *n*-диметиламино-IV (V) и 3-ацетил-1-метилпирроколином (VI) в дополнение к обычным продуктам р-ции тиоморфолидам: $C_6H_5CH_2CSR$ (VII) (всюду R = N-морфолино), $(CH_3)_2N—C_6H_4CH_2CSR$ (VIII), $(CH_3)_2NC_6H_4CH_2CH_2CSR$ (IX) и (1-метил-3-пирроколил)-ацеттиоморфолид (X), выделены α-оксо-ω-тиоморфолиды: C_6H_5COCSR (XI), $(CH_3)_2NC_6H_4COCSR$ (XII), $C_6H_5COCH_2CSR$ (XIII), $(CH_3)_2NC_6H_4COCH_2CSR$ (XIV) и (1-метил-3-пирроколил)-глиоксилтиоморфолид (XV) соответственно. Образование окситиоморфолидов способствует добавлению $C_6H_5NO_2$, тогда как избыток H_2S препятствует их образованию. Однако в присутствии H_2S они не восстанавливаются заметным образом до тиоморфолидов и не являются промежуточными в образовании последних. Восстановление в незначительном кол-ве происходит при нагревании с H_2S в присутствии S, по-видимому, через образование промежуточных дитиоморфолидов. Так, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$-$CSCSR$ (XVI) при нагревании с H_2S в I превращается в **VIII**, на чем основано их разделение с XII. Полученные результаты не вносят ясности в механизм р-ции Вильгеродта. Из *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4COC_3H_7$-*н*. (XVII) в присутствии $C_6H_5NO_2$ получен лишь *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CO$-$(CH_3)_2COR$ (XVIII), по-видимому, образующийся во время р-ции тиоморфолид претерпевает омыление. Строение XII и XI подтверждено десульфированием с CH_3COOAg до $(CH_3)_2NC_6H_4COCOR$ (XIX) и C_6H_5COCOR (XX) соответственно, а также гидролизом XII до $(CH_3)_2NC_6H_4COCOOH$; К-соль, т. пл. 300° (из сп.), а XI до $C_6H_5CH(OH)COOH$. Строение XVI подтверждает его образование из XII с P_2S_5. Для доказательства строения также широко использованы данные УФ-спектров как исходных и вновь полученных, так и родственных соединений. 18 *г* **VI**, 5,5 *г* S, 15 *мл* I кипятят 21 час, экстрагируют кипящим эфиром, упаривают и получают 2,5 *г* **XV**, т. пл. 192° (из сп.); из маточного р-ра выделяют 0,6 *г* **X**, т. пл. 130° (из петр. эф.). 120 *мл* II, 48 *г* S, 180 *мл* I и 120 *мл* $C_6H_5NO_2$ кипятят 4 часа, промывают водой, перегоняют с паром, к полутвердому остатку прибавляют 630 *мл* конц. HCl и 630 *мл* CH_3COOH, кипятят 2 часа, выливают на лед, нейтрализуют NH_4OH, получают XI, выход 28%, т. пл. 114° (из сп.). 48 *мл* **II**, 19,2 *г* S, и 54 *мл* I кипятят 4 часа в токе H_2S, получают **VII**, выход 76%, (из сп.), из фильтрата после кристаллизации выделяют 2,5 *г* XI. 32,6 *г* **III**, 9,6 *г* S, 26 *мл* I кипятят 4 часа, охлаждают, осадок кристаллизуют из спирта, растворяют в 175 *мл* горячей CH_3COOH, фильтрат разбавляют 200 *мл* воды, получают 8,3 *г* смеси **XII** и **XVI** (из сп.), которую разделяют на колонке с Al_2O_3, получают 0,7 *г* **XVI**, т. пл. 200° (из сп.). Водн. фильтрат нейтрализуют NH_4OH, получают 25,2 *г* **VIII**, т. пл. 140—142° (из сп.). 14 *г* **XII** и **XVI** в 20 *мл* I в токе H_2S кипятят 5 мин., разбавляют 30 *мл* спирта, получают 11 *г* **XII**, т. пл. 161—162° (из сп.). Из 13 *мл* **IV**, 9,6 *г* S, 18 *мл* I (кипячение 7 час.) получают 3 *г* **XIII**, т. пл. 129—130° (из сп.). 35,4 *г* **V**, 19,2 *г* S, 36 *мл* I и 30 *мл* $C_6H_5NO_2$ кипятят 17 час., разбавляют равным объемом спирта, к осадку в 400 *мл* воды, прибавляют 2 н. HCl до растворения и получают 36 *г* **XIV**, т. пл. 156° (из сп.). В опыте без $C_6H_5NO_2$ выделено: 16 *г* **XIV**, 1,5 *г* *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}CHCSR$, т. пл. 170° (из сп.), и 11,5 *г* **IX**, т. пл. 117° (из сп.). Из 38,2 *г* **XVII**, 9,6 *г* S, 36 *мл* I, 240 *мл* $C_6H_5NO_2$ (кипячение 6 час.) выделяют 17 *г* **XVIII**, т. пл. 169° (из сп.). 2,78 *г* **XII**, 3,34 *г* CH_3COOAg, 5 *мл* воды, 50 *мл* спирта кипятят 1,5 часа и выделяют 2 *г* **XIX**, т. пл. 140° (из сп.). 5,9 *г* **XI**, 8,5 *г* $AgNO_3$, 10 *мл* воды в 125 *мл* спирта кипятят 0,5 часа и выделяют 4,3 *г* **XX**, т. пл. 50—51° (из петр. эф.). М. Л.

17973. Исследование фталазинов и родственных соединений. II. Действие полифосфорной кислоты на производные гидразина (2). Икэда, Канахара, Нисикава (フタラジン及び關連化合物の研究. 第2報. ヒドラジン誘導體に對するポリ燐酸の反應. 2. 池田鉄太郎, 金原三郎, 西川典子), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якуганкубу кюнкю, нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1956, 6, 1—6 (японск.; рез. англ.)

При попытках циклизации бензоилбензальгидразинов $R^1CONHN{=}CHR^2$ (I) и бензоилбензилгидразинов $R^1CONHN(R^2)R^3$ (II), как действием $POCl_3$ в $CHCl_3$ или р-ром HCl в $C_5H_{11}OH$, так и действием полифосфорной к-ты (III), вместо ожидавшихся замещ. фталазинов получены 2,5-дизамещ. оксадиазолы-1,3,4 $RC{=}NN{=}CRO$ (IV). При нагревании 2 *г* II ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_5CH_2$, $R^3 = H$) (**IIa**) (100—140°, 2 часа) с р-ром HCl в $C_5H_{11}OH$ выделили хлоргидрат исходного в-ва, 1,7 *г*, т. пл. 208° (основание, т. пл. 115°). Из 15 *г* $C_6H_5CONHNH_2$ и 15 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ получают II ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = C_6H_5CH_2$) (**IIб**), выход 43%, т. пл. 164—166°, при нагревании 6 *г* которого с 50 *г* $POCl_3$ при 110° (3 часа) получают II ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_5CH_2$, $R^3 = H$), выход 1 *г*. При нагревании 3,7 *г* I ($R^1 = R^2 = C_6H_5$) с 22 *г* III (100°, 5 час.) получают бензальдазин (V), выход 1,5 *г* и IV ($R = C_6H_5$), выход 1,2 *г*, т. пл. 136—138° (из бзн.). Из 7,5 *г* 3-$CH_3OC_6H_4$-$COOCH_3$ и 3 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (120—130°, 1 час) получают II (R^1 = 3-$CH_3OC_6H_4$, $R^2 = R^3 = H$), выход 83%, т. пл. 88° (из сп.). Из 5,7 *г* последнего и 5 *г* C_6H_5CHO получают I (R^1 = 3-$CH_3OC_6H_4$, $R^2 = C_6H_5$), выход 59%, т. пл. 146° (из сп.), из 4 *г* которого и 18 *г* III (120—130°, 3 часа) после хроматографирования в бензине на Al_2O_3 вымыванием бензином получают V, выход 0,8 *г*; при вымывании лигроином получают IV

($R = 3\text{-}CH_3OC_6H_4$), выход 1 *г*, т. пл. 96—97°. Из 3 *г* **IIа** и 12 *г* **III** (120°, 4 часа) получают 2 *г* **IV** ($R = C_6H_5$). При нагревании 3 *г* **IIб** с 20 *г* **III** (120°, 4 часа) получают 1 *г* **IV** ($R = C_6H_5$). Из 2 *г* **II** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_5CO$, $R^3 = H$) и 11 *г* **III** (100°, 4 часа) получают 1,2 *г* **IV** ($R = C_6H_5$). Из 2 *г* **II** ($R^1 = 3\text{-}CH_3OC_6H_4$, $R^2 = 3\text{-}CH_3OC_6H_4CO$, $R^3 = H$) и 10 *г* **III** (100°, 3 часа) получают **IV** ($R = 3\text{-}CH_3OC_6H_4$), выход 1 *г*. При кипячении смеси 2 *г* **I** ($R^1 = C_6H_5CH_2$, $R^2 = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$), 10 *мл* $POCl_3$ и 10 *мл* $CHCl_3$ (4 часа) получили анизальдазин (**VI**), выход 0,8 *г*; применение $HCl\text{-}C_5H_{11}OH$ дает тот же результат. При нагревании 1 *г* **VI** с **III** (100°, 10 час.) возвратилось 0,4 *г* **VI**. Из **II** и 1 *г* $C_6H_5NHNH_2$ получили 0,3 *г* анизальфенилгидразона, т. пл. 120—121°. При нагревании (1 час) 2,5 *г* **I** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = 3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$) (**Iа**) с р-ром HCl в 25 *мл* $C_5H_{11}OH$ получают 1,2 *г* вератральдазина (**VII**), т. пл. 190—191°. Такой же результат получили кипячением смеси 1 *г* **Iа**, 5 *мл* $POCl_3$ и 5 *мл* $CHCl_3$ (3 часа), выход **VII** 0,2 *г*. Кипячением смеси 1 *г* **I** ($R^1 = C_6H_5CH_2$, $R^2 = 3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$), 5 *мл* $POCl_3$ и 5 *мл* $CHCl_3$ получили 0,1 *г* **VII**. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 54425.

Р. Окунев

17974. Синтез арилбензтиазолов через триазены ряда бензтиазола. Альперович М. А., Ушенко И. К., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1986—1992

При взаимодействии 2-метил- (**I**) и 2-метилмеркапто-(**II**)-бензтиазолил-6-диметилтриазенов, 2-метилбензтиазолил-5-диметилтриазена (**III**) и 2-метилмеркаптобензтиазолил-6-диэтилтриазена (**IV**) в лед. CH_3COOH с $n\text{-}Cl_2C_6H_4$ (**V**), $n\text{-}(H_3CO)_2C_6H_4$ (**VI**), *n*-ксилолом (**VII**) и мезитиленом (**VIII**) синтезирован ряд 5- и 6-арилзамещ. 2-метил- и 2-метилмеркаптобензтиазолов (БТ). Механизм этой р-ции авторы считают следующим: **I**—**IV** при действии CH_3COOH дают диазоацетаты типа $RN{=}NOCOCH_3$ (R = бензтиазолил), которые расщепляются с выделением N_2 и образованием свободных бензтиазолильных (БР) и ацетатных (АР) радикалов; БР реагирует с **V**—**VIII**, образуя соответствующие БТ. В подтверждение такого механизма авторы указывают на выделение в р-ции CO_2, очевидно за счет разложения АР и на побочное образование в ряде случаев 2-метилбензтиазола (**IX**), который считают продуктом взаимодействия БР с Н. К смеси 40,5 *г* безводн. Na_2CO_3 в 225 *мл* воды и 14,4 *г* 93,4%-ного водн. $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ прибавляют (−2°, 15 мин.) соль диазония (из 14,76 *г* 2-метил-6-аминобензтиазола, 30 *мл* HCl (к-та), 23 *мл* воды и 6,6 *г* $NaNO_2$ в 23 *мл* воды), выдерживают (−2°, 1 час), осадок растворяют в $CHCl_3$, фильтруют, вновь растворяют в петр. эфире, фильтруют от смолы, получают **I**, выход 83%, т. пл. 74—75° (из петр. эф.). Р-р 49,2 *г* 2-метил-5-аминобензтиазола в 75 *мл* воды и 100 *мл* конц. HCl обрабатывают (−10°) р-ром 22 *г* $NaNO_2$ в 35 *мл* воды, выдерживают (−5°, 10 мин.), диазораствор выливают в смесь 62 *мл* 93,4%-ного $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ и 750 *мл* воды, перемешивают (−2°, 1,5 часа), отделяют **III**, выход 78%, т. пл. 110—111° (из петр. эф.). Аналогично получают **II**, выход 96%, т. пл. 71—73°, **IV**, выход 81%, т. пл. 52—55° (из петр. эф.). Р-р 6,45 *г* **IV** в 150 *мл* абс. C_6H_6 и 20 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 12 час., промывают водой, упаривают, остаток в $CHCl_3$ хроматографируют па Al_2O_3 и выделяют 2-метилмеркапто-6-фенилбензтиазол, выход 62%, т. пл. 74—75° (из CH_3OH). Р-р 11 *г* **I** в 250 *мл* **V** и 45 *мл* лед. CH_3COOH нагревают (100—110°, 15 час.), приливают 120 *мл* конц. HCl, кипятят, охлаждают, отделяют избыток **V**, р-р нейтрализуют 15%-ным NaOH, осадок в $CHCl_3$, хроматографируют на Al_2O_3 и получают 2-метил-6-*n*-дихлорфенилбензтиазол, выход 42%, т. пл. 91—92° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 146°. Аналогично из **I** и **VI** (80—90°, 15 час.) выделяют 2-метил-6-*n*-диметоксифенилбензтиазол, который очищают обработкой конц. HCl (~20°, 5 час.), выход 53%, т. пл. 106—107°; пикрат, т. пл. 184°. Р-р 11 *г* **I** в 300 *мл* **VII** и 45 *мл* лед. CH_3COOH нагревают (100—115°, 20 час.), промывают водой, избыток **VII** отгоняют с водяным паром, хроматографируют, C_6H_6 вымывают 2-метил-6-*n*-ксилилбензтиазол, выход 29%; пикрат, т. пл. 151°; из маточного р-ра выделяют **IX**, выход 15%. Аналогично из **I** и **VIII** получают 2-метил-6-мезитилбензтиазол, выход 12%, т. пл. 75—76°; пикрат, т. пл. 167°; из маточного р-ра выделяют **IX**, выход 25%; при нагревании (100—110°, 15—20 час.) **II** с **VI**, **VII** и **VIII** соответственно получают 6-*n*-диметоксифенил- (выход 72%, т. пл. 98—100°; пикрат, т. пл. 125—126°), 6-*n*-ксилил- (выход 32,7%; пикрат, т. пл. 79—80°) и 6-мезитил- (выход 14,7%; т. пл. 43—44°; пикрат, т. пл. 114°) -2-метилмеркаптобензтиазолы. Аналогично из **III** и **V**—**VIII** соответственно синтезируют 5-*n*-дихлорфенил- (выход 26,5%, т. пл. 110—111°; пикрат, т. пл. 156—157°), 5-*n*-диметоксифенил- (выход 22,6%, т. пл. 56—57°; пикрат, т. пл. 170—171°), 5-*n*-ксилил- (выход 31%, т. пл. 41—42°; пикрат, т. пл. 163°) и 5-мезитил- (выход 14,2%, т. пл. 73—74°; пикрат, т. пл. 176—177°) -2-метилбензтиазолы.

Р. Глушков

17975. Химия тиазолидина. II. Получение 2-замещенных тиазолидинкарбоновых-4 кислот. Шмолька, Шпёрри (Thiazolidine chemistry. II. The preparation of 2-substituted thiazolidine-4-carboxylic acids. Schmolka Irving R., Spoerri Paul E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 943—946 (англ.)

Конденсацией L-цистеина (**I**) с алифатич. и ароматич. альдегидами получен ряд 2-R-тиазолидинкарбоновых-4 к-т (**II**). Попытки синтеза **II** из некоторых α,β-ненасыщ. альдегидов были безуспешны (обсуждается механизм р-ции). Коричный альдегид реагирует с 2 молями **I** с образованием $C_6H_5CH{=}CHCH(SCH_2CH(NH_2)COOH)_2$ (**III**), строение которого подтверждается УФ- и ИК-спектрами (наличие конъюгированной двойной связи). 6,7 ммоля гептадеканаля (т. пл. 36°) в 25 *мл* спирта прибавляют к р-ру 5,7 ммоля моногидрата хлоргидрата **I** и 7 ммолей CH_3COOK в 25 *мл* воды, выдерживают (20°, 1 час и 0°, 12 час.) и отделяют **II** (R = *н*-гексадецил), выход 76%, т. пл. 142—143° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH (**IV**)). Аналогично (см. также J. Biol. Chem., 1939, 130, 601) получены следующие **II** [перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C (разл.)]: *н*-пентил, 64, 162—163 (из **IV**); *н*-гептил, 75, 159—160 (из **IV**); *н*-октил, 45, 158—159 (из **IV**); *н*-нонил, 46, 156—157 (из **IV**); *н*-децил, 57, 153—154 (из **IV**); *н*-ундецил, 72, 151—152 (из **IV**); *н*-тридецил, 65, 148—149 (из **IV**); $2\text{-}ClC_6H_4$, 77, 145—146 (из 50%-ного ацетона); $4\text{-}ClC_6H_4$, 83, 150—151 (то же); $3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, 83, 160—161 (то же); $2,6\text{-}Cl_2C_6H_3$, 89, 159—160; $2\text{-}OH\text{-}5\text{-}ClC_6H_3$, 77, 160—161; $2\text{-}O_2NC_6H_4$, 76, 103—104 (содержит 1,5 моля H_2O; хлоргидрат, выход 90%, т. пл. 158—159°); $3\text{-}O_2NC_6H_4$, 83, 151—153; $4\text{-}O_2NC_6H_4$, 73, 131—133 (из сп. + CCl_4); нафтил-1, 68, 152—153; 4-(2-тиазолидинкарбоновая-4 к-та)-фенил (из терефталевого альдегида), 85, 162—163; $4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$, 73, 198—199 (из 50%-ного **IV**); 4-изопропил-α-метилфенэтил, 69, 152—153 (из 50%-ного **IV**); $2\text{-}HO\text{-}3\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_3$, 33, 142—143 (из эф. с добавлением *н*-гептана); $3\text{-}C_2H_5O\text{-}4\text{-}HOC_6H_3$, 88, 176—177 (из сп.). Аналогично (в ~30%-ном спирте) получен **III**, выход 81%, т. пл. 179,3—180,5° (разл.). Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1667.

Б. Дубинин

17976. Тиазолидинкарбоновая-4 кислота и ее производные. VII. Изучение продуктов конденсации α-амино-β-меркаптокислот с 4-хлорметилен-2-фенилоксазолоном-5 и его производными. Струков И. Т., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 432—440

При конденсации 4-хлорметилен-2-фенилоксазоло-

на-5 (I) с *d,l*-пеницилламином (II) получены два соединения: ранее известный α-пеницилламид фенилпенициллоиновой к-ты и 1-тиа-3-бензоиламино-4-кето-5-аза-7,7-диметил-2-циклогептенкарбоновая-6 к-та $(CH_3)_2CSCH{=}C(NHCOC_6H_5)CONHCHCOOH$ (III). Последняя приготовлена с целью превращения ее в фенилпенициллин внутримолекулярным присоединением амидного Н к двойной связи. Однако нагревание в абс. пиридине при 90—95° как III, так и ее Na-соли, не дало положительных результатов. Приведены следующие доказательства строения III: нагревание с HCOOH, насыщ. HCl, приводит к хлоргидрату фенилпенициллоиновой к-ты. Осторожным расщеплением конц. HCl при ≃20° с последующей азлактонизацией сухого остатка получен 4-ацетотиометилен-2-фенилоксазолон-5. Окисление III 0,1 н. $KMnO_4$ при ≃20° в присутствии $NaHCO_3$ приводит к бензамиду и $(COOH)_2$. При кипячении с 1 н. NaOH выделяется NH_3 и C_6H_5COOH, а со спирт. р-ром HCl выделяется $C_6H_5COOC_2H_5$. Бензоилирование с C_6H_5COCl в пиридине не приводит к каким-либо изменениям III. С 1 н. водн. NaOH и водно-спирт. р-ром NH_4OH азлактонное кольцо I размыкается с образованием α-бензоиламино-β-хлоракриловой к-ты (IV) и амида IV (V) соответственно. Продолжительное взаимодействие IV с 1 н. NaOH приводит к бензамиду и α-дибензоиламино-β-хлорпропионовой к-те (VI). Конденсация V с цистеином в присутствии 1 н. NaOH приводит к α-амиду десдиметилфенилпенициллоиновой к-ты. 0,5 *г* I в 3 *мл* CH_3OH и 2 *мл* 20%-ного NH_4OH оставляют на 3 часа, упаривают в вакууме, растворяют в дихлорэтане, получают V, т. пл. 162—164° (из воды). 0,5 *г* I с 5 *мл* 1 н. NaOH встряхивают 15 мин., фильтрат подкисляют конц. HCl, получают IV, т. пл. 157—158°. 0,5 *г* IV в 7 *мл* 1,0 н. NaOH оставляют на 2 дня, фильтрат подкисляют конц. HCl, при медленном испарении воды получают VI, т. пл. 136—137° (разл.). К 3 *г* бромгидрата II в 26 *мл* 1 н. NaOH прибавляют 2,6 *г* I, перемешивают 1 час, затем через каждые 30 мин. прибавляют 5 раз по 3 *мл* 1 н. NaOH, перемешивают 2 часа, фильтрат подкисляют HCl, осадок растворяют в 250 *мл* этилацетата, промывают 5 н. HCl (3 раза по 40 *мл*) 100 *мл* воды, извлекают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, упаривают до 50 *мл*, подкисляют HCl, получают III, выход 43,2%, т. пл. 175—177° (разл.; из 30%-ного сп.). Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 57546.

М. Линькова

17977. Синтез в ряду фенотиазинов. II. Синтез 10-(N-метилпиперидил-3-метил)-фенотиазинов. Журавлев С. В., Гриценко А. Н., Дорохова М. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1668—1672

Каталитическим восстановлением этилового эфира никотиновой к-ты (I) в виде метилбензолсульфоната I (II) получен этиловый эфир N-метилгексагидроникотиновой к-ты (III), последний восстановлен Na в N-метилпиперидил-3-карбинол (IV), переведенный далее в N-метилпиперидил-3-метилхлорид (V). Конденсация V с фентиазином (VI) и 2-хлор-VI (VII) приводит к 10-(N-метилпиперидил-3-метил)-фентиазину (VIII) и 2-хлор-VIII (IX) соответственно. Смесь 16,6 *г* I, 18,9 *г* метилового эфира бензосульфокислоты и 25 *мл* абс. ацетона нагревают (~100°, 2—2,5 часа), добавляют 25 *мл* абс. эфира и выделяют II, выход 94,5%, т. пл. 72—74° (в запаянном капилляре). 129,6 *г* II в 280 *мл* спирта гидрируют над 0,4 *г* PtO_2 (26,8 *л* H_2, 8—12 час.), из фильтрата отгоняют спирт, остаток обрабатывают 40%-ным р-ром K_2CO_3 до щел. р-ции, из осадка эфиром извлекают III, выход 76,5%, т. кип. 92—93°/15,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4490. К суспензии 52,5 *г* Na в 400 *мл* кипящего толуола (X) добавляют (3—4 часа) 94,2 *г* III в 100 *г* *изо*-$C_5H_{11}OH$ + + 165 *мл* X, кипятят 30 мин. и при 80—90° добавляют 75 *мл* воды, нагревают (~100°, 1 час), через 12 час. из органич. слоя выделяют IV, выход 86,9%, т. кип. 109—111°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,4760. К р-ру 103 *г* IV в 410 *мл* абс. $CHCl_3$, насыщ. HCl (газ), добавляют 156 *мл* $SOCl_2$, кипятят 2 часа, р-ритель отгоняют, сухой остаток трижды обрабатывают спиртом с последующей его отгонкой и высаживают эфиром из спирт. р-ра V·HCl, выход 91,4%, т. пл. 168—169°; V, т. кип. 58—60°/7 *мм*, $n^{19.5}D$ 1,4722. Через смесь 0,1 *г* $Fe(NO_3)_3$ и 0,3 *г* Na в 200 *мл* жидкого NH_3, охлажд. твердым $CO_2 + CH_3OH$, просасывают воздух (1 час), добавляют 1,4 *г* Na, перемешивают 1 час, к полученной суспензии $NaNH_2$ добавляют 12 *г* VI, затем 9 *г* V, перемешивают 2 часа, NH_3 удаляют, остаток нагревают 4 часа при 130—140°, добавляют 30 *мл* X, кипятят 1 час, добавляют 75 *мл* воды и 5%-ную HCl до кислой р-ции, через 12 час. отделяют 12,54 *г* VIII·HCl, т. пл. 228—229° (из воды); VIII, т. кип. 180—183°/0,5 *мм*. Смесь аналогично полученного $NaNH_2$ с 14 *г* VII и 9 *г* V нагревают после удаления NH_3 3 часа при 140—150°, после обработки HCl получают (кислый фильтрат подщелачивают и осадок обрабатывают HCl) 8,1 *г* IX·HCl, т. пл. 210—211° (из абс. сп.); IX, т. пл. 56—58°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 48004.

С. Гурвич

17978. Исследование синтезов производных фентиазина. IV. Синтезы N-замещенных фентиазинов с помощью перегруппировки Смайлса. Фудзии (Phenothiazine 誘導體の合成研究·第4報. Smiles 轉移による N-置換類の合成. 藤井輝一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 1, 3—7 (японск.; рез. англ.)

Исследованы вопросы синтеза N-алкилированных хлорпроизводных фентиазина (I) из производных *o*-$C_nH_{2n+1}NHC_6H_4SC_6H_4NO_2$-*o* путем их перегруппировки, сопровождающейся циклизацией, по аналогии с описанной Смайлсом р-цией получения N-ацил-I из производных *o*-$CH_3CONHC_6H_4SC_6H_4NO_2$-*o* (Smiles, J. Chem. Soc., 1935, 181, 340, 1263). Обнаружено, что в данном случае при действии щелочи такая перегруппировка не имеет места. Р-цию образования N-алкил-I из соответствующих сульфидов удается осуществить с удовлетворительными выходами путем их нагревания при т-ре > 170°, лучше всего в р-ре органич. оснований, особенно в хинолине (II) или $C_6H_5NH_2$. В частности, таким способом получен 3-хлор-N-метил-I (III); перечислены р-ритель, т-ра р-ции в °С, ее продолжительность в часах, выход неочищ. III в %: II, 235—245, 4, 62; $C_6H_5NH_2$, 185—190, 3, 74; $C_6H_5N(CH_3)_2$, 195—200, 3, 40; 4-$C_2H_5C_5H_4N$, 160—165; 3,5 15; тетралин, 205—210, 4, 15; $C_{10}H_8$, 215—225, 4, 17; $C_{10}H_8$, 180—190, 1,5, 10; C_6H_5OH, 180—190, 3, 0; $C_6H_5OH + C_6H_5ONa$, 180—190, 3, 40. Наилучший выход N-алкил-I был получен в тех случаях, когда алкил = CH_3; при удлинении углеродной цепи алкила выходы падают, а N-бензил-I получить не удалось вовсе. Для N-алкил-I, а также для замещ. хлором в положении 2 или 8 производных N-алкил-I перечислены алкил, заместитель в положении 2, заместитель в положении 8, выход неочищ. в-ва в %: CH_3, H, H, 49; CH_3, Cl, H, 62; CH_3, H, Cl, 52; CH_3, Cl, Cl, 56; C_2H_5, H, H, 30; C_2H_5, Cl, H, 30; C_2H_5, H, Cl, 26; C_3H_7, H, H, 5; $CH_2{=}CHCH_2$, Cl, H, 15. ИК-спектр III сопоставлен с ИК-спектрами N-метил-I, а также I, замещ. хлором в различных положениях (2; 3; 2,7; 4). Описано получение 4-Cl-2-$NO_2C_6H_3SO_2$-$C_6H_4N(CH_3)COCH_3$-*o* (IV) путем окисления 4-Cl-2-$NO_2C_6H_3SC_6H_4N(CH_3)COCH_3$-*o* (V) действием на него H_2O_2 в CH_3COOH; выход IV с т. пл. 167—168° 1,2 *г* из 1,5 *г* V. При взаимодействии 0,1 моля 2-бензтиазолона (VI) или 5-хлор-VI в 30 *мл* р-ра C_2H_5ONa (из 0,1 моля Na) в спирте с 0,13—0,15 моля галоидалкила получают различные 3-алкил-VI; перечислены алкил, H или Cl в положении 5, т. пл. или т. кип. в °С: CH_3, H,

72; C_2H_5, H, 152/4 *мм*; C_3H_7, H, 148—153/3 *мм*; $CH_2—CH{=}CH_2$, H, 155—157/3 *мм*; $CH_2C_6H_5$, H, 88; CH_3, Cl, 110; C_2H_5, Cl, 112—113; $CH_2C_6H_5$, Cl, 143—144,5. В р-ции 0,1 моля полученных 3-алкил-VI с р-ром 0,3—0,4 моля KOH происходит гидролиз, сопровождающийся раскрытием тиазолонового ядра и образованием 2-алкиламинотиофенолов; перечислены алкил, H или Cl в положении 4, т. кип. в °C/*мм*: CH_3, H, 138—140/30; C_2H_5, H, 143—145/32; C_3H_7, H, 135—142/13; $CH_2CH{=}CH_2$, H, 112—115/3; $CH_2C_6H_5$, H, 210/23; CH_3, Cl, 138—139/6; C_2H_5, Cl, 160/22; $CH_2C_6H_5$, Cl, 192—197/5. При взаимодействии 0,1 моля полученных тиофенолов с 0,1 моля *o*-хлорнитробензола или 2,4-дихлорнитробензола в 30 *мл* р-ра $NaOC_2H_5$ (из 0,1 моля Na) в спирте при 40—50° образуются соответствующие сульфиды; один из них, а именно: 4-Cl-2-$NO_2C_6H_3SC_6H_4NHCH_3$-*o* действием $(CH_3CO)_2O$ был превращен в V с т. пл. 120—121°. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 51308.

Е. Головчинская

17979. Хлоргидрат 10-(3-диметиламинопропил)-2-трифторметилфентиазина (весприн) и родственные соединения. I. Иейл, Совинский, Бернстейн (10-(3-Dimethylaminopropyl)-2 (trifluoromethyl) - phenothiazine hydrochloride (Vesprin) and related compounds. I. Yale Harry I., Sowinski Francis, Bernstein Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4375—4379 (англ.)

Синтезирован ряд 10-диалкиламиноалкилзамещ. 2,3- и 4-трифторметилфентиазинов и их продуктов окисления. 2,14 моля 3-(трифторметил)-дифениламина сплавляют с 4,18 моля S и 12,9 *г* J_2 (150—160°, 3,5 часа). После обработки горячим толуолом выделяют при −5° 2-(трифторметил)-фентиазин (I), выход 45%, т. пл. 183—185°, и из маточного р-ра — 4-(трифторметил)-фентиазин (II), выход 32%, т. кип. 172—175°/0,5 *мм*, т. пл. 72—73° (из лигр.). Конденсацией I с $ClCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (III) в ксилоле в присутствии $NaNH_2$ (кипячение 17 час.) получают 10-(3-диметиламинопропил)-I (IV), выход 85%, т. кип. 176°/0,7 *мм*, $n^{23}D$ 1,5780; хлоргидрат, т. пл. 172—174° (разл., из ксилола). Аналогично синтезируют другие 10-диалкиламиноалкилзамещ. I [перечисляются заместитель, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °C р-ритель]: $(CH_2)_3NH_2$, 42, 176—178/0,6, 161—162 (из C_6H_5Cl); $(CH_2)_2N(CH_3)_2$, 84, —, 245—246 (из C_6H_5Cl); $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 93, 162—164/0,4, 173—174 (из CH_3CN); $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$, 20, 166—169/0,3, 224—225 (разл.; из сп.-эф.); $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 56, 171—173/0,5, 163—165 (из C_6H_5Cl), $(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$, 73, 167—170/0,4, —; $(CH_2)_3N(CH_2)_3CH_2$, 100, —, 173—174 (из ксилола). Аналогично получены 10-замещ. II (перечисление прежнее): $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 79, 169—172/0,3, 146—147 (из C_6H_5Cl-эф.); $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$, 77, 172—175/0,4, 196—197, (из C_6H_5Cl); $(CH_2)_3N(CH_2)_3CH_2$, 41, 176—179/0,3, 148—149 (из ацетона). 10-(4-Диметиламинобутил)-I (V) получают из продукта конденсации I с $Cl(CH_2)_4$-$OCH(CH_2)_4O$ (предварительно I кипятят в ксилоле 2 часа с $NaNH_2$, на холоду по каплям прибавляют р-р хлорида и кипятят 3,5 часа, выход 96%, т. кип. 200—202°/0,2 *мм*), гидролиз которого конц. HCl в 75%-ном спирте дает 10-(4-оксибутил)-I, выход 79%, т. кип. 178—181°/0,3 *мм*; последний обработкой $SOCl_2$ в C_6H_6 превращают в 10-(4-хлорбутил)-I, выход 48%, и затем при действии $NH(CH_3)_2$ (∼20°, 7 дней в запаянной трубке) в V, выход 82%; хлоргидрат, т. пл. 160—162° (из воды). Цианэтилированием 3-(трифторметил)-фентиазина (т. пл. 213—215°) (VI) (Smith, J. Organ. Chem., 1951, 16, 415) в присутствии 40%-ного р-ра тритона Б получают 10-(2-цианэтил)-VI, выход 62%, т. пл. 110—111° (из ацетона), гидрированием которого $LiAlH_4$ превращают в 10-(3-аминопропил)-VI (VII), выход 33%, т. кип. 175—178°/0,5 *мм*. Метилирование VII (1 моль) смесью HCOOH и CH_2O (1 : 3 моля) (8 час., 90—100°) приводит к 10-(3-диэтиламинопропил)-VI, выход 35%, т. кип. 168—171°/0,3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 140—141° (из C_6H_5Cl). Р-р 0,03 моля оксалата 10-(3-диэтиламинопропил)-I (VIII — основание) (т. пл. 192—194° (разл.; из воды)) в ∼70%-ном спирте обрабатывают 3,4 *мл* 30%-ной H_2O_2 (кипячение 17 час.); после упаривания в вакууме получают с колич. выходом оксалат S-окиси-VIII, т. пл. 229—230° (разл.; из *н*-C_4H_9OH), который щелочью превращают в основание, т. пл. 125—127°. При действии на VIII двойного кол-ва H_2O_2 в спирте (17 час.) образуется N,S-диокись-VIII, т. пл. 136—138° (разл.; из этилацетата); обработкой спирт. HCl в р-ре $CH_3COC_2H_5$ его переводят в хлоргидрат, т. пл. 182—184° (из лед. CH_3COOH-эф.). Аналогично из оксалата IV (получен в CH_3CN, т. пл. 196—197° (разл.; из CH_3CN) получают (кипячение 1 час) оксалат S-окиси-IV, выход 88%, т. пл. 213—215° (из сп.); основание, т. пл. 99—100°, хлоргидрат, т. пл. 203—205° (из C_6H_5Cl), и тригидрат N,S-диокиси-IV (кипячение 24 часа), выход 68%, т. пл. 135—137° (разл.; из $CH_3COC_2H_5$), а из оксалата 10-(3-диметиламинопропил)-II (IX — основание) — S-окись-IX; хлоргидрат, выход 36%, т. пл. 150—152° (моногидрат, разл.; из *изо*-C_3H_7OH-эф.). 0,098 моля 10-ацетил-II (т. пл. 140—141° (из *изо*-C_3H_7OH)) кипятят 4 часа с 33,3 *г* 30%-ной H_2O_2 в 225 *мл* лед. CH_3COOH и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и получают 5,5-диокись-II (X), выход 68%, т. пл. 275—276° (из водн. целлосольва). При конденсации X с III в ксилоле в присутствии $NaNH_2$ получают 10-(3-диметиламинопропил)-X, выход 8%, т. пл. 164—165° (из толуола), хлоргидрат, т. пл. 240—241° (ацетонитрил-эф.). Смесь 0,05 моля I, 25 *мл* CH_3COCl и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, после упаривания в вакууме обрабатывают 50 *мл* лед. CH_3COOH и 17 *мл* 30%-ной H_2O_2 (кипячение 4 часа) и получают 5,5-диокись I, выход 90%, т. пл. 268—270° (из сп.). Для окисей IV приведены частоты поглощения ИК- и УФ-спектров.

В. Я.

17980. Производные пиридо-(2,3-d)-тиазола. Фридман С. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 973—977

Показано, что дезаминированием 2-метил-5-аминопиридо-(2,3-d)-тиазола (I) не удается получить 2-метилпиридо-(2,3-d)-тиазол. При диазотировании I в различных условиях получены 2-метил-5-окси-(II), 2-метил-5-этокси-(III) и 2-метил-5-хлорпиридо-(2,3-d)-тиазол (IV). Аналогично из 2-метил-5-амино-6-нитропиридо-(2,3-d)-тиазола (V) получен 2-метил-5-окси-6-нитропиридо-(2,3-d)-тиазол (VI). К 6,4 *г* I в 25 *мл* спирта на холоду прибавляют по каплям 10 *мл* конц. H_2SO_4 и при 10° р-р 4,1 *г* $NaNO_2$ в 7,5 *мл* воды, размешивают 1 час, кипятят 15 мин. и выделяют 4 *г* III, т. пл. 71° (из лигр.). К 30 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют порциями 2 *г* $NaNO_2$ и при −10° 45 мин. 1,65 *г* I в 10 *мл* конц. H_2SO_4, затем р-р 5,3 *г* фосфорноватокислого Na (VII) в 25 *мл* конц. H_2SO_4, оставляют на 20 час. при 0° и выделяют 1,2 *г* II, т. пл. 243° (из сп.). К 2 *г* I в 10 *мл* конц. HCl и 5 *мл* воды при 0° прибавляют 1,3 *г* $NaNO_2$ в 4 *мл* воды, нагревают до кипения и выделяют 1,6 *г* IV, т. пл. 169—170° (хроматография на Al_2O_3 в хлф.). К 10 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды прибавляют 0,7 *г* V, нагревают до кипения, прибавляют 10 *мл* конц. HCl и при −10° 0,25 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды (20 мин.) и 1,8 *г* VII в 5 *мл* воды (15 мин.), перемешивают 1 час, оставляют при 0° на 20 час., получают 0,56 *г* VI, т. пл. 288° (из CH_3COOH).

М. Линькова

17981. Исследования в области химии 2,1,3-тиодиазола. III. Взаимодействие ароматических *o*-диаминов

с хлористым тионилом и тиониланилином. IV. Хлорирование и бромирование бенз-2,1,3-тиодиазола. Песин В. Г., Халецкий А. М., Чжао Чжи-чжун, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1570—1575; 1575—1581

III. Изучена р-ция *о*-фенилендиамина (I) и других ароматич. *о*-диаминов с $SOCl_2$ и тиониланилином (II). Установлено, что: а) р-ция с $SOCl_2$ протекает медленно вследствие образования хлоргидратов соответствующих *о*-диаминов, затрудняющих взаимодействие их с $SOCl_2$ в образовании тиадиазольного цикла; однако в присутствии $(C_2H_5)_3N$ или C_5H_5N наблюдается быстрая и энергичная р-ция; б) электрофильные заместители в положении 4 не препятствуют р-ции *о*-диаминов с $SOCl_2$; в) р-ция с II протекает энергично и быстро сначала с присоединением 2 молекул II к *о*-диамину с последующим выделением $C_6H_5NH_2$ и SO_2 и образованием замещ. бензтиадиазолов-2,1,3 (III). К 1,5 *г* 4-нитро-1,2-диаминобензола (получен восстановлением 2,4-динитроанилина Na_2S в CH_3OH и NH_4Cl, выход 58%) в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют 3,1 *г* II, нагревают (~ 100°, 3 часа), выделяют 5-нитро-III, выход 88,8%, т. пл. 128° (из CCl_4). При применении эквимолярных кол-в реагентов (в случае I) выход снижается в 2 раза. 23 *г* *п*-толуилендиамина, 30 *мл* толуола и 52 *г* II нагревают (~100°, 1 час), выделяют 5-метил-III, выход 89%, т. пл. 34°. Аналогично получают: а) из 1,2 *г* 4-этоксибенз-I, 5 *мл* толуола и 2 *мл* II 5-этокси-III, выход 97%, т. пл. 76—77° (из сп.); б) 3,5 *г* 4-хлор-I, 5 *мл* C_6H_6 и 7,5 *г* II 5-хлор-III, выход 84,7%, т. пл. 52—55°; в) из 3,7 *г* 4-бром-I, 15 *мл* толуола и 7,5 *г* II 5-бром-III, выход 89%, т пл. 61° (из сп.); г) из 2,5 *г* этилового эфира 3,4-диаминобензойной к-ты (IV — к-та), 15 *мл* C_6H_6 и 2,8 *г* II этиловый эфир бензтиадиазол-2,1,3-карбоновой-5 к-ты (V — к-та), выход 95%, т. пл. 57—58,5° (из сп.); д) из 1 *г* IV, 1,9 *г* II и 2 *мл* абс. спирта — V, выход 85,6%, т. пл. 226° (из сп.); при проведении р-ции в ксилоле выход 97%. К суспензии 9 *г* 3,4-диаминобензолсульфокислоты и 45 *мл* анилина прибавляют 15 *г* II, нагревают (120°, 3 часа), получают 13,6 *г* анилиновой соли 5-сульфокислоты-III (IIIа), 12 *г* растворяют в 100 *мл* воды, нейтрализуют $BaCO_3$, фильтрат выпаривают досуха в вакууме, выделяют H_2SO_4 IIIа, выход 88%, не плавится при 300°. 1,5 *г* 4,5-диаминосалициловой к-ты, 15 *мл* C_5H_5N и 3 *г* II нагревают (60°, 1 час), получают 5-оксибензтиадиазол-2,1,3-карбоновую-6 к-ту, выход 85,8%, т. пл. 211,5° из сп.).

IV. Изучена р-ция III с Cl_2 и Br_2. Найдено, что III энергично присоединяет 4 атома галогена как в присутствии катализаторов, так и в отсутствие их с образованием тетрахлортетрагидро-III (IIIб), что свидетельствует о непредельном характере III и доказывает ошибочность выводов Эфроса Л. С. и Левит Р. М. (РЖХим, 1955, 37338). При обработке спирт. р-ром КОН IIIб теряет 2 молекулы HCl и превращается в 4,7-дихлор-III (IIIв). Подобно р-ции с Cl_2, III реагирует с Br_2. 4,5 *г* расплавленного III насыщают Cl_2 в присутствии 0,1 *г* стружек Fe при 60°, обрабатывают 10%-ным спирт. р-ром КОН, получают IIIв, т. пл. 181—182,5°. 35 *г* хлорированного III смешивают с 50 *мл* спирта при нагревании, по охлаждении (<0°) спирт. р-р отделяют, выделяют IIIб, выход 22%, т. пл. 120—124° (из сп.), и 1,4 *г* изомера IIIб с т. пл. 82°. В расплав 13,6 *г* III пропускают Cl_2 до привеса 7,1 *г* при 60°, перегонкой выделены фракции: (а) 5 *г*, т. кип. до 140°/20—30 *мм*; (б) 2 *г*, т. кип. 141—150°/20—30 *мм*. (в) 3,5 *г*, т. кип. 151—185°/20—30 *мм*; (г) 4 *г*, т. кип. 186—195°/20—30 *мм*. Фракция а содержит III, т. пл. 42—44°; фракция б при обработке спирт. р-ром КОН дает IIIв; фракция в содержит IIIб, фракция г содержит IIIв. К 4,5 *г* смеси изомерных дихлордиаминобензолов и 10 *мл* C_6H_6 прибавляют 4,5 *г* II (т. кип. 198—200°), нагревают (~100°, 2 мин.), выделяют 4,5-дихлор-III, выход 28,8%, т. пл. 112—113° (из сп.). Аналогично получают: а) из 3,98 *г* 4,5-дихлор-I, 10 *мл* C_6H_6 и 7 *г* II 5,6-дихлор-III, выход 88,3%, т. пл. 112—113°; б) из 2 *г* 4,6-дихлор-I. 10 *мл* C_6H_6 и 3,5 *г* II 5,7-дихлор-III, выход 99%, т. пл. 97—97,7° (из сп.); в) из 3,6-дихлор-I, 3,8 *г* II и 5 *мл* C_6H_6 IIIв. К 9 *г* III прибавляют (65—77° 25 мин.) 32 *г* Br_2, нагревают до кипения 1 час, выделяют тетрабромтетрагидро-III, выход 95,6%, т. пл. 142° (из сп.). 1 *г* последнего, 20 *мл* спирта и р-р 0,32 *г* КОН в 1 *мл* воды нагревают до кипения 1 час, разбавляют водой, получают 4,7-дибром-III, выход 80, т. пл. 184—185° (из сп.), который также получают нагреванием (80—90°, 30 мин.). 1 *г* 3,6-дибром-1,2-диаминобензола (т. пл. 184—185°) с 1,2 *г* II и 3 *мл* C_6H_6. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 41214. Ю. Розанова

17982. **Поиски новых инсектицидов. Часть XII. Сен, Сен-Гупта** (Search for new insecticides. Part XII. Sen A. B., Sen Gupta A. K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 5, 413—414 (англ.)

В поисках новых инсектицидов сплавлением замещ. дифениламинов с 1 молем S в присутствии 1,2 моля $AlCl_3$ при 140—160° синтезированы фенотиазины с 70—82%-ными выходами [указаны заместитель и т. пл. в °C (из сп.)]: 1-метокси, 190; 3-метокси, 200; 3-этокси, 180; 1-хлор, 175; 3-хлор, 188; 1-метокси-7-метил, 200; 3-метокси-7-метил, 210; 3-этокси-7-метил, 190; 1-хлор-7-метил, 185; 3-хлор-7-метил, 190; 1-метокси-7-этил, 205; 3-метокси-7-этил, 220; 3-этокси-7-этил, 195; 1-хлор-7-этил, 198; 3-хлор-7-этил, 200. Для получения исходных аминов 1 моль соответствующего ацетанилида, 2 *г* K_2CO_3, 1 моль RC_6H_4Br и 15 *мл* $C_6H_5NO_2$ в присутствии следов Cu кипятят 15 час. и выделяют с выходами 50—85% следующие дифениламины [приведены заместитель и т. пл. в °C (из сп.)]: 2-метокси, 71; 4-метокси, 79; 4-этокси, 61; 2-хлор, 65; 4-хлор, 61; 2-метокси-4′-метил, 50; 4-метокси-4′-метил, 55; 4-этокси-4′-метил, 69; 2-хлор-4′-метил, 80; 4-хлор-4′-метил, 85; 2-метокси-4′-этил, 56; 4-метокси-4′-этил, 58; 4-этокси-4′-этил, 59; 2-хлор-4′-этил, 70; 4-хлор-4′-этил, 75. Часть XI см. РЖХим, 1957, 54333. Л. Щукина

17983. **Продукты окисления некоторых тиобензгидразонов и тиосемикарбазонов. Хольмберг** (Oxydationsprodukte einiger Thiobenzhydrazone und Thiosemicarbazone. Holmberg Bror), Arkiv. kemi, 1956, 9, № 1, 65—80 (нем.)

Тиобензгидразоны (ТБГ) и тиосемикарбазоны (ТСК) многих органич. соединений при действии слабых окислителей превращаются в замещ. 1,3,4-тиодиазолы. Так при окислении метилентиобензгидразида или ТБГ глиоксиловой к-ты р-ром $FeCl_3$ или трибромидом пиридиния (I) в спирте образуется 2-фенил-1,3,4-тиадиазол, т. пл. 40—41°; ТБГ ацетальдегида или пировиноградной к-ты окисляются $FeCl_3$ или $K_2S_2O_8$ в 5-метил-2-фенил-1,3,4-тиадиазол, т. пл. 107—108° (из сп.); ТБГ ацетона, ацетоуксусной к-ты, т. пл. 78—78,5°, или ацетовератрона окисляются $FeCl_3$, $KMnO_4$ или I в неидентифицируемые в-ва, причем удается выделить незначительное кол-во 2,5-фенил-1,3,4-тиодиазола, т. пл. 142—143° (из бзл.), образующегося также при окислении ТБГ бензила, т. пл. 116—119° (из сп.), или бензальдегида (II) $FeCl_3$ или H_2O_2 в ацетоне; окисление II $K_2S_2O_8$ в щел. р-ре дает существующий в двух формах дисульфит $(C_6H_5CHNNCC_6H_5S)_2$, т. пл. 134—136° (из сп.) и 118—119° (из сп.). ТБГ диоксиацетона или ванилина [т. пл. 142—143° (из сп.)] окисляются $FeCl_3$ в 5-оксиметил- [т. пл. 101—102° (из бзл.)] и 5-гваяцил-[т. пл. 178—180° (из сп.)]-2-фенил-1,3,4-тиодиазолы соответственно. Бензоилкарбинол (III) не удалось превратить в ТБГ; при попытке получения ТБГ фенацилбромида наблюдается отщепление элементов HBr и образование 2,5-дифенил-1,3,4-тиодиазина, т. пл. 205—207° (из сп.). Фенилацетат дает

ТБГ, т. пл. 139—141° (из сп.), при окислении которого $K_2S_2O_8$, $FeCl_3$ или I образуются только неидентифицируемые продукты. Ацетованиллон с тиобензгидразидом вместо ТБГ дает *бис*-тиобензгидразид 3,4-(CH_3O)-$(HO)C_6H_3C(CH_3) = (NHNHCSC_6H_5)_2$, т. пл. 125—126,5° (из сп.); вератровый альдегид образует ТБГ, т. пл. 125—127°, окисляющийся $FeCl_3$ в 2-фенил-5-диметоксифенил-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 149—150° (из бзл.), но ацетовератрон не удалось перевести в ТБГ. ТСК ацетальдегида, оксиацетона или метил-α-оксиэтилкетона, т. пл. 172—173° (разл.), при окислении $FeCl_3$ дают 5-метил-2-амино-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 221—223°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 148—150° (из сп.). ТСК *l*-арабинозы, т. пл. 148—150°, $[\alpha]^{20}D$ +28°, окисляется $FeCl_3$ в 5-*l*-арабинотетраоксибутил-2-амино-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 191—193° (разл.); ХГ, т. пл. 198—200° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ +11,0°, а ТСК *d*-фруктозы — в *d*-форму того же соединения, $[\alpha]^{20}D$ —10,2°. ТСК бензальдегида, III, бензоина и фенилглиоксиловой к-ты окисляются $FeCl_3$ в 5-фенил-2-амино-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 225—227°; ХГ, т. пл. 213—215° (из сп.); ТСК фенилглиоксаля — в 5-бензоил-2-амино-1,3,4-тиодиазол; ХГ, т. пл. 194—197° (разл.), ТСК ацетона, циклогексанол-1-она-2, пропиофенона и фенилацетона при окислении $FeCl_3$ не дают определенных продуктов. Л. Щукина

17984. **Исследование метил- и метилентиобензгидразидов.** Хольмберг (Versuche mit Methyl- und Methylenthiobenzhydraziden. Holmberg Bror), Arkiv. kemi, 1956, 9, № 1, 47—64 (нем.)

Исследованы превращения полученного ранее (см. Holmberg B., Arkiv. kemi, 1952, 5, 4) 2-метилтиобензгидразида, $CH_3NHNHCSC_6H_5$ (Iа), 1-метилтиобензгидразида (Iб) и тиобензгидразида (Iв), а также монометилен-(IIа), метилен-*бис*-метилен-(IIб) и метиленоксиметил-(IIв)-тиобензгидразидов. При попытке получения Iа взаимодействием тиобензоилтиогликолевой к-ты в щел. р-ре с сульфатом метилгидразина образуется Iб, т. пл. 91—92° (из сп.), хлоргидрат которого, т. пл. 125—132°, при р-ции (20°) с CH_3J в этилацетате дает аддукт $C_6H_5C(J)(SCH_3)N(CH_3)NH_2$, т. пл. 139—141° (из сп.), распадающийся при кипячении с водой на $CH_3NHNH_2 \cdot HJ$ и $C_6H_5COSCH_3$. Бром- или йодуксусные к-ты дают при 20° с Iб в эфире или этилацетате аналогичные аддукты [$C_6H_5C(Br)(SCH_2COOH)$-$N(CH_3)NH_2$, т. пл. 113—114° (разл.), и $C_6H_5C(J)(SCH_2COOH)N(CH_3)NH_2$, т. пл. 113—124°], которые при действии 1 н. NaOH превращаются в бензоилтиогликолевую к-ту, т. пл. 104—106° (из бзл.), и 1,4-диметил-2,5-дифенил-1,4-дигидро-1,3,4-6-тетразин, т. пл. 94—96°. При р-ции Iб при 20° в спирт. р-ре с CH_2O образуется метилен-*бис*-метилтиобензгидразид, $CH_2[NHN(CH_3)$-$CSC_6H_5]_2$, т. пл. 129—131°, а при взаимодействии спирт. р-ра Iб с р-ром *l*-арабинозы (III) в 2 н. HCl получается ее тиогидразон, т. пл. 93—95° (моногидрат, из сп.), 121—122° (безводн.), $[\alpha]^{20}D$ +16,8° (C_5H_5N); с C_6H_5CHO в горячем спирте в присутствии 2 н. HCl Iб образует тиогидразон C_6H_5CHO, т. пл. 126—127,5° (из сп.). Iа с CH_3J дает аддукт, т. пл. 123—125°; с CH_2O в эфирном р-ре в присутствии HCl Iа образует 4-метил-2-фенил-1,3,4-тиодиазолин, превращающийся при действии CH_3J в йодид 4,4-диметил-2-фенил-1,3,4-тиодиазолиния (IV), т. пл. 192—193°, а с III Iа дает неустойчивую смесь стереоизомеров, т. пл. 142—148°, с быстро изменяющимся $[\alpha]^{20}D$ от —53,7° до —106,3°; с C_6H_5CHO хлоргидрат (ХГ) Iа в водно-спирт. р-ре дает гидразон, циклизующийся в 4-метил-2,5-дифенил-1,3,4-тиодиазолин, т. пл. 63—65°, окисляющийся при нагревании с доступом воздуха в 4-метил-2,5-дифенил-5-окси-1,3,4-тиодиазолин, т. пл. 157—158° (из сп.). Iв не образует аддукта с CH_3J, но при р-ции с CH_3J в водно-спирт. р-ре NaOH дает 3,6-дифенил-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин, т. пл. 191—193° (из сп.), а при взаимодействии с CH_3J в этилацетате — 2,5-дифенил-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 141—142° (из бзл.). IIа и IIб окисляются $FeCl_3$ или трибромидом пиридиния в 2-фенил-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 39—41°, образующий с CH_3J йодид 4-метил-2-фенил-1,3,4-тиодиазолиния, т. пл. 181—183° (из сп.), из которого при действии р-ра $NaHCO_3$ в 1 н. щелочи может быть выделено основание, т. пл. 75—77°, образующее хлоргидрат, т. пл. 169—170°. При р-ции ХГ IIа в 1 н. NaOH с $CH_2BrCOONa$ получается главным образом IIб, т. пл. 89—90° (из сп.), и немного в-ва, т. пл. 183—184° (из сп.), имеющего состав 4,4'-метилен-*бис*-5,6-дигидро-2-фенил-5-кето-1,3,4-тиодиазина; при р-ции ХГ IIа или IIб в водн. р-ре с тиогликолевой к-той (V) образуется 3-тиобензоиламино-4-кето-1,3-тиазолидин, т. пл. 103—104° (из бзл.), причем в случае IIб образуется также немного в-ва, т. пл. 103—105°, являющегося, вероятно, монодегидратированным аддуктом IIб и V; а при взаимодействии IIа, б в этилацетате или в C_6H_6 с CH_3J получается в-во, т. пл. 192—193° (разл.), совпадающее по составу с IV. IIв, т. пл. 62—64°, получаемый из Iв и CH_2O в щел. р-ре, очень легко при хранении или действии к-т превращается в IIб, а с CH_3J дает IV. Л. Щукина

17985. **Исследования в области бензо-1,2,4-тиадиазина. Сообщение III. О пиролизе 2-карбэтоксиаминобензолсульфон-N-(карбэтокси)-амида. Сообщение IV. Реакции идентификации 3-оксодигидро-(бензо-1,2,4-тиадизин)-1-диоксида.** Раффа (Ricerche nel campo della benzo-1,2,4-tiodiazina. Nota III — Sulla pirolisi della 2. carbetossiaminobenzensolfon-(N-carbetossi)-amide. Nota IV. Reazioni di identificazione del 3-oxo-diidro-(benzo-1,2,4-tiodiazin)-1-diossido. Raffa L.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 1, 41—48; № 3, 174—181 (итал.; рез. англ.)

III. Вещество с т. пл. 160,5—161,5° (I), образующееся наряду с 3 оксо-2,4-дигидро-(бензо-1,2,4-тиадиазин)-1-диоксидом (II), при термич. разложении 2-карбэтоксиаминобензолсульфон-(N-карбэтокси)-амида (III) (РЖХим, 1955, 45949), является 3-оксо-2,4-дигидро-2-этил-(бензо-1,2,4-тиадиазин)-1-диоксидом. Строение I доказано щел. гидролизом (кипячение 30 мин. с 8%-ной NaOH) в 2-аминобензолсульфон-(N-этил)-амид (IV) и образованием I при пиролизе 2-карбэтоксиаминобензолсульфон-(N-этил)-амида (V) или при нагревании мочевины с хлоргидратом IV. При пиролизе III обнаружен также ароматич. амин (~3%), вероятно, представляющий собой смесь 2-аминобензолсульфамида и 2-аминобензолсульфон-(N-этил)-амида. Последние могут возникнуть при гидролизе соответствующих изоцианатов *o*-$OCNC_6H_4SO_2NH_2$ (VI) и *o*-$OCNC_6H_4SO_2NHC_2H_5$ (VII) — гипотетич. промежуточных продуктов пиролиза III. Механизм II ← VI ← III → → VII → I подтверждается образованием следов первичного ароматич. амина при пиролизе 2-карбэтоксиаминобензолсульфамида (VIII) (см. ссылку выше) и V. К 10 *г* Fe и 25 *мл* HCl (1 : 10) постепенно добавляют суспензию 9 *г* 2-нитробензолсульфон-(N-этил)-амида в 75 *мл* H_2O, нагревают 4 часа при 60°, выделяют IV в виде хлоргидрата; ацетат IV, т. пл. 153° 1 *г* сырого хлоргидрата IV в 1,2 *мл* конц. HCl + 9 *мл* H_2O диазотируют и сочетают с β-нафтолом, через несколько часов (0°) выделяют 2-(N-этилсульфамидо)-бензолазо-β-нафтол, т. пл. 168—168,5°. К эфирному р-ру IV постепенно прибавляют (охлаждение) небольшой избыток этилового эфира хлоругольной к-ты, через 12 час. выделяют V, т. пл. 99°. 0,5 *г* V нагревают 2 часа при 220—225° (баня), после охлаждения перемешивают несколько часов с разб. HCl, получают I. 1,6 *г* хлоргидрата IV и 1,5 *г* мочевины нагревают 15 мин. при 180° (баня), в течение 20 мин. доводят т-ру до 200°, поддерживают ее 15 мин., затем за 15 мин. нагревают до 220°, после обработки водной

содой выделяют **I**. При пиролизе **VIII** (30 мин., 220—225°) образуется 70% **II**, при этом остаются неизменными 17% **VIII**. Т-ры плавления приведены из водн. CH_3OH.

IV. Исследованы качеств. р-ции на **II**, Na-соль (**IX**) которого обладает интенсивно сладким вкусом, а также изучена устойчивость **II** и **IX** в водн. р-рах при нагревании. К суспензии 30 *г* **II** в 150 *мл* воды добавляют теоретич. кол-во Na_2CO_3, упаривают при 100°, обрабатывают ацетоном, выделяют **IX**. $1{,}5H_2O$ (из водн. ацетона), **IX**·$4H_2O$ (из воды) теряет воду при 105°, дает белый осадок с водн. р-ром $AgNO_3$ или $HgCl_2$, желтый осадок с р-ром $FeCl_3$ (после нагревания). К 0,02 *г* **II** добавляют 3 капли пиридина и затем 0,03 *г* 3-нитробензосульфохлорида, через 2 часа обрабатывают водой и получают неидентифицированное в-во, т. пл. 281—283° (из воды), золотисто-желтые иглы. 0,01—0,02 *г* **II** нагревают с несколькими каплями конц. H_2SO_4 при 135—140° (баня) до прекращения выделения газа, при этом наряду с CO_2 и NH_3 образуется 2-аминобензолсульфоновая к-та. Смесь 1 ч. **II** и 3 ч. порошка NaOH нагревают 20 мин. (или более, если кол-во **II** > 0,1 *г*) при 210—215° (баня), обычными способами обнаруживают анилин и 2-аминобензолсульфамид. Эта р-ция (чувствительность < 0,01 *г* **II**), а также отрицательная проба с фенолом в присутствии H_2SO_4 позволяют отличить **II** от сахарина. **II** дает положительную р-цию с $NaNO_2$ и H_2O_2. **IX** вполне устойчива в водн. р-ре (6 *г* **IX** в 1000 *мл* воды) при 100° (3 часа) и слегка гидролизуется при 120°. В этих условиях **II** расщепляется на 2% (100°) или на 6% (120°). Сообщение II см. РЖХим, 1955, 45950. С. Завьялов

17986. Циклопентадиенилталлий. Мейстер (Cyclopentadienyl-thallium. Meister H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 16, 533—534 (нем.)

Действием TlOH или солей Tl в присутствии щелочи на циклопентадиен (**I**) в водн. р-ре получен с колич. выходом C_5H_5Tl (**II**). При 100—110°/10 *мм* **II** сублимируется, не плавясь, при 0° кристаллизуется в виде белых, при 60° слабо желтых игл. При нагревании **II** с разб. к-тами образуется **I**. Р-ция TlOH с **I** может быть использована для отделения Tl в виде **II** от других металлов и получения солей Tl высокой чистоты, а также для обнаружения **I**. При наличии Cu, Ag или Hg их предварительно связывают действием KCN или NaCN. В р-р 25 *г* Tl_2SO_4 и 10 *г* KOH в 200 *мл* воды добавляют при ~20° 5 *г* **I**, перемешивают несколько минут, отфильтровывают **II**, выход 95%. С. Иоффе

17987. Конкурентное металлирование дифенилсульфона и 4,4'-диметилдифенилсульфона *н*-бутиллитием. Шерли, Лехто, Холли, Смит (Competitive metalation of diphenyl sulfone and 4,4'-dimethyldiphenyl sulfone by *n*-butyllithium. Shirley Davis A., Lehto Erwin A., Holley C. Wayne, Smith Hilton A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1073—1076 (англ.)

При конкурентном взаимодействии $(C_6H_5)_2SO_2$ (**I**) и $(4\text{-}CH_3C_6H_4)_2SO_2$ (**II**) с C_4H_9Li (**III**) (по 0,1 моля в эфире) **I** прореагировал на 47, а **II** на 53% (определено после обработки твердым CO_2 по кол-ву образовавшихся 2-карбоксидифенил- (**IV**) и 2-карбокси-4,4'-диметилдифенил- (**V**) -сульфонов). Это неожиданное преимущественное металлирование ядра, дезактивированного метильными группами, объяснено образованием большой конц-ии комплекса **I** с **III**, вследствие более основного характера **II** по сравнению с **I**. Это подтверждено измерением коэф. Вант-Гоффа *i* в H_2SO_4, который оказался равным 1,19 для **I** и 1,81 для **II**. К суспензии 0,1 моля **II** в 200 *мл* эфира прибавляют по каплям в токе N_2 при ~0° эквимолекулярное кол-во эфирного р-ра **III**, перемешивают 2 часа при ~0° и еще 1 час без охлаждения. С помощью твердого CO_2 проводят карбоксилирование, удаляют эфир, добавляют воду и подкисляют фильтрат HCl (1 : 1), выход **V** 53%, т. пл. 205—206° (из сп.); метиловый эфир, выход 83%, т. пл. 95—96°; гидразид, выход 75%, т. пл. 153—154° (водн. сп.). 0,003 моля **IV** нагревают 15 мин. с 20 *мл* конц. H_2SO_4 при 185—195°, выливают в воду, выход 2,7-диметилтиоксантондиоксида-10 61%, т. пл. 237—238° (на CH_3OH + сп.). Определены *i* и растворимость **I** и **II** в эфире. Приведена таблица плавкости смеси **IV** и **V**. Ю. Волькенштейн

17988. Образование металлкетилов из фосфорных соединений со связью фосфор — щелочной металл. Ислейб, Цмах (Metallketylbildung aus Alkali-Phosphorverbindungen. Issleib K., Tzschach A.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 16, 452—453 (нем.)

При экзотермич. р-ции $LiPH_2$, Li_3P, $NaPH_2$, $NaP(C_6H_5)_2$ и $LiP(C_6H_5)_2$, а также $AsLi_3$ в абс. тетрагидрофуране или диоксане в атмосфере N_2 с бензофеноном (**I**) или ксенилфенилкетоном, образуются металлкетилы (МК), р-ры которых окрашены в интенсивно синий или зеленый цвет. Образование МК подтверждено спектрами поглощения, продуктами гидролиза, а также р-цией с диметил-γ-пироном с образованием окрашенного в красный цвет диметил-γ-пиронлития. При р-ции 9,10-диметил-9,10-дилитийантрацена или 1,2-дилитий-1,2-тетрафенилэтана с **I** в тех же р-рителях или в эфире также образуется МК. С. Иоффе

17989. Устойчивость эфирного раствора йодистого метилмагния. Гилман, Эсми (Stability of an ether solution of methylmagnesium iodide. Gilman Henry, Esmay Donald L.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1011—1013 (англ.)

Титрованием к-той и определением активного H по Чугаеву — Церевитинову показана неизменяемость ~2 н. эфирного р-ра CH_3MgJ, хранившегося в запаянной стеклянной ампуле 20 лет. С. Иоффе

17990. Присоединение металлорганических реагентов к α,β-ненасыщенным амидам. Гилберт, Эйкок (Addition of organometallic reagents to α,β-unsaturated amides. Gilbert Gerald, Aycock Ben F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1013—1016 (англ.)

Изучено направление присоединения RMgX и C_6H_5Li к $C_6H_5CH{=}CHCONR_2$ (**I**), где R = C_6H_5 (**Ia**), C_6H_{11} (**Iб**) и CH_3 (**Iв**), к циннамоил- (**II**) и кротонилпиперидину (**III**). Приводятся амид, реагент, % 1,2-присоединения с образованием замещ. амида насыщ. к-ты, % 1,4-присоединения с образованием ненасыщ. кетона: **Ia**, C_2H_5MgJ, 0, 65; **Ia**, CH_3MgJ, 45, 0 (42% исходного **Ia**); **Iб**, C_6H_5MgBr, 0, 97; **Iб**, CH_3MgJ, 10, 0 (87% исходного **Iб**); **Iб**, C_6H_5Li, 0, 68; **Iв**, C_6H_5Li, 72, 0; **II**, CH_3MgJ, 10, 0 (76% исходного **II**); **III**, C_6H_5MgBr, 0, 51. К C_2H_5MgJ (из 0,03 моля C_2H_5J) добавляют 9,7 ммоля **Ia** в 200 *мл* эфира и перемешивают 3 часа, получено 1,9 *г* $C_6H_5(C_2H_5)CHCH_2CON(C_6H_5)_2$, т. кип. 195—210°/0,2 *мм*, при кипячении 6 час. с конц. HCl превращается в $C_6H_5(C_2H_5)CHCH_2COOH$, т. пл. 62—64° (из петр. эф.). Перемешивают 4 часа р-р CH_3MgJ (из 25 ммоля CH_3J) и 8,3 ммоля **Ia**, после гидролиза выделен бензальацетон (**IV**). Из CH_3MgJ (из 12 ммоля CH_3J) и 5,3 ммоля **II** выход **IV** 23%. Добавляют к 0,1 моля $(C_6H_{11})_2NH$ в 50 *мл* C_6H_6 0,05 моля $C_6H_5CH{=}CHCOCl$ в 50 *мл* C_6H_6 и кипятят 2 часа, получен **Iб** с т. пл. 115—115,5° (из петр. эф.). Из CH_3MgJ и **Iб** после перемешивания 3 часа и гидролиза выделен **IV**. При конденсации C_6H_5MgBr и **Iб** получен $(C_6H_5)_2CHCH_2CON(C_6H_{11})_2$, т. пл. 125,6—127°. Тот же продукт получен после перемешивания 3 часа 5,1 ммоля **Iб** и C_6H_5Li (из

0,01 моля C_6H_5Br). Из C_6H_5Li (из 13 ммоля C_6H_5Br) и 6,5 ммоля Iв после перемешивания 3 часа получен $C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5$. При конденсации C_6H_5MgBr и III в эфире получен β-фенилбутирилпиперидин, т. кип. 145—150°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5399. С. Иоффе

17991. Взаимодействие *м*-нитрофенола с симметричными соединениями ртути. Мартынова В. Ф., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 894—897

При взаимодействии *м*-нитрофенола (I) с $(RC_6H_4)_2Hg$ (IIа — г) (здесь и далее **а** R = H, **б** R = = *n*-NH_2, **в** R = *n*-CH_3O, **г** R = *o*-CH_3) образуются помимо 3-HO-5-$NO_2C_6H_3HgC_6H_4R$ (III) ди-(*м*-оксинитрофенил)-ртуть (IV). Образование **IV** объясняется распадом **III** на радикалы и последующей р-цией $(HO)(NO_2)C_6H_3Hg^{\cdot}$ с I. В подтверждение этого р-цией **IIIб** с **I** получены **IV** и анилин. Положение атома Hg в **III** установлено на примере **IIIб** расщеплением Br_2 в р-ре KBr с образованием 3-нитро-5-бромфенола. 0,2 *г* **I** и 0,2 *г* **IIб** нагревают 3 часа при 100°, после отгонки $C_6H_5NH_2$, обработки водн. спиртом для удаления I, экстрагируют спиртом **IIIб**, выход 1,2 *г*, т. пл. 225° (разл.); остаток представляет собой IV, т. пл. 244—245° (разл.). Аналогично из **IIв** получен **IIIв**, т. пл. 230—232°, из **IIа** получен **IIIа**, т. пл. 150° (разл.). Я. Комиссаров

17992. Реакции фенилбордихлорида с простыми эфирами. Дандегаонкер, Джеррард, Лапперт (The reactions of phenylboron dichloride with ethers. Dandegaonker S. H., Gerrard W., Lappert M. F.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2893—2897 (англ.)

Большинство эфиров при 20° реагируют с $C_6H_5BCl_2$ (I) с выделением тепла, но р-ция с образованием C_6H_5BClOR (II) и RCl (R — более электронодонорный радикал в смешанных эфирах) протекает при ~150°. $(C_6H_5)_2O$ и $(ClCH_2CH_2)_2O$ не реагируют с I. Синтез I осуществлен нагреванием $(C_6H_5BO)_3$ (III) с PCl_5. Эфиры с *трет*-, *изо*- и *втор*-C_4H_9-радикалами получены взаимодействием соответствующих бромидов со спиртами в присутствии C_5H_5N. Смесь 3,5 *г* III и 7 *г* PCl_5 сплавили при 160° и затем нагревали 24 часа при 120—130°, получено 40% $POCl_3$ и 60% I, т. кип. 62—63°/11 *мм*, т. пл. от −2 до +2°, $n^{20}D$ 1,5440. Эквимолярные кол-ва I и эфира нагревали 8—10 час., получены следующие результаты (перечислены исходный эфир, его кол-во в *г*, кол-во I в *г*, т-ра смешения реагентов в °C, т-ра р-ции в °C, R в RCl, R в II, выход II в %, т. кип. в °C/ *мм*, $n^{20}D$): $C_2H_5OC_2H_5$, 1,466, 3,15, −80, 60, C_2H_5, C_2H_5, 89, 65—68/10, 1,5130; $C_4H_9OC_4H_9$, 2,673, 3,27, 20, 115—125, C_4H_9, C_4H_9, 87, 55—56/0,05, 1,5000; $C_6H_5OCH_3$, 2,2, 3,15, 20, 160—170, CH_3, C_6H_5, 45, 105—108/0,05, 1,5775; $C_6H_5OC_2H_5$, 2,44, 3,24, 20, 160—170, $C_2H_5OC_6H_5$, 45,7, 104—106/0,05, 1,5780; *o*-$CH_3C_6H_4OCH_3$, 2,402, 3,07, 20, 160—170, CH_3, *o*-$CH_3C_6H_4$, 47,2, 110—115/0,05, $n^{21}D$ 1,5645; *o*-$CH_3C_6H_4OC_2H_5$, 2,730. 3,17, 20, 160—170, C_2H_5, *o*-$CH_3C_6H_4$, 48, 105—107/0,05, $n^{21}D$ 1,5660; $C_4H_9OC_4H_9$-*изо*, 2,82, 3,42, 20, 115—125, *изо*-C_4H_9 и *трет*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 89, 64/0,1, $n^{23}D$ 1,4985; *н*-$C_4H_9OC_4H_9$-*втор*, 2,57, 3,13, —80, 115—125, *втор*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 83, 59/0,05, 1,4975; *н*-$C_4H_9OC_4H_9$-*трет*, 2,66, 3,24, −80, 115—125, *трет*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 80, 62—63/0,02, 1,5000; *изо*-$C_4H_9OC_4H_9$-*втор*, 2,56, 3,11, −80, 115—125, *втор*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 88, 50—51/0,01, $n^{21}D$ 1,4900; *изо*-$C_4H_9OC_4H_9$-*трет*, 2,57, 3,10, −80, 115—125, *трет*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 95, 50—51/0,01, $n^{22}D$ 1,4905; *втор*-$C_4H_9OC_4H_9$-*трет*, 1,62, 1,95, −80, 115—125, *трет*-C_4H_9, *втор*-C_4H_9, 78, 47—48/0,05, $n^{22}D$ 1,4885. В нижеследующих экспериментах вместо выхода II приведен выход соответствующего комплекса II с C_5H_5N (1 : 2) и его т. пл. в °C: $C_2H_5OC_6H_{13}CHCH_3$, 3,52 ($\alpha^{20}D$ исходного II —9,96°), 3,51, —80, 160—170, *н*-$C_6H_{13}CHCH_3$ $\alpha^{20}D$ +9,6°), C_2H_5, 78, 106—110; $C_6H_5CH_2OCH_3$, 2,34, 3,04, —80, 150—155, $C_6H_5CH_2$, CH_3, —, 95—105; $C_6H_5CH_2OC_2H_5$, —, —, —80, 150—155, $C_6H_5CH_2$, C_2H_5, 72, 100—106; $C_6H_5CH_2OC_4H_9$, 3,18, 3,12, —80, 150—155, $C_6H_5CH_2$, *н*-C_4H_9, —, 105—110. В. Вавер

17993. Тетраацетилдиборат и так называемый «ацетат бора». Хейтер, Лаубенгейер, Томпсон (Tetraacetyl diborate and so-called «boron acetate». Hayter R. G., Laubengayer A. W., Thompson P. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4243—4244 (англ.)

Подтверждены данные (РЖХим, 1955, 18782) о строении продукта р-ции между $B(OH)_3$ и $(CH_3CO)_2O$ (I), протекающей по ур-нию: $2B(OH)_3 + 5I \rightarrow (CH_3COO)_2BOB(OCOCH_3)_2$ (II) + $6CH_3COOH$ без образования $B(OCOCH_3)_3$. 0,534 моля $B(OH)_3$ и 1,96 моля I нагревают при 50—100° в атмосфере N_2 до растворения осадка и по охлаждении отфильтровывают II, т. пл. 147—148° (из бзл.-хлф.). В условиях, описанных ранее (см. Cook H. и др., J. Chem. Soc., 1950, 3125), также выделен II, т. пл. 149—150°. При действии CH_3OH (реагента Карла Фишера) на II образуется $(CH_3COO)_2BOCH_3$. Приведены данные рентгеноструктурного анализа I. П. Аронович

17994. Синтез некоторых кремнийорганических спиртов. III. Брюнольф (The synthesis of some organosilicon alcohols. III. Brynolf Sune), Acta chem. scand., 1957, 11, № 4, 724—730 (англ.)

Изучены р-ции $RCHCH_2O$ (I) (R здесь и далее $(CH_3)_3SiCH_2CH_2$) с водой, NH_3 и C_2H_5MgBr (II), приводящие соответственно к $RCHOHCH_2OH$ (III), $RCHOHCH_2NH_2$ (IV) и смеси $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_2OH)$-CH_2CH_3 (V) и $RCHOHCH_2CH_2CH_3$ (VI). Строение **V — VI** подтверждено независимым синтезом. 0,1 моля I перемешивают 7 дней с 1 *л* воды и 2 *мл* 70%-ного $HClO_4$, экстрагируют 300 *мл* эфира III (здесь и далее при описании синтезов перечисляются выход в *г*, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 6,6, 130—131/15, 1,4519, 0,928. Р-р 69 ммоля I в 50 *мл* спирта добавляют к 150 *мл* конц. NH_4OH и 200 *мл* спирта, через 3 дня отгоняют спирт и экстрагируют эфиром IV, 7,5, 113—114/13, т. пл. 31—33° (из петр. эф.), 1,4589, 0,898. Побочно образуется $(RCHOHCH_2)_2NH$ (1,9 *г*), т. пл. 89,5—92,5° (из петр. эф.). Строение IV подтверждено получением фталимидопроизводного $RCHOHCH_2N$-$(CO)_2C_6H_4$ (VII), т. кип. 205°/1,5 *мм*, т. пл. 85,5—87° (из лигр.). VII получен также нагреванием I и $C_6H_4(CO)_2NH$ (190°, 18 час.). К горячему р-ру 14 ммоля VII в 20 *мл* CH_3COOH прибавляют р-р 12 ммоля CrO_3 в 5 *мл* воды, смесь разбавляют 100 *мл* воды и выделяют $RCOCH_2N(CO)_2C_6H_4$ (VIII), выход 2,8 *г*, т. пл. 92—92,5° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) VIII, т. пл. 208,5—210° (из сп.). К реактиву Гриньяра (из 0,2 моля C_2H_5Br) прибавляют р-р 0,07 моля I в 50 *мл* эфира, смесь кипятят 20 час., гидролизуют водой, эфирный слой кипятят 3 часа с 0,2 моля NaOH и после отделения осадка выделяют V, 2,8, 81—82/13, 1,4377, 0,837, и VI, 2,6, 91—92/13, 1,4374, 0,832; 3,5-динитробензоат (ДНБ) V, т. пл. 88—90° (из сп.); ДНБ VI, т. пл. 79—81° (из сп.). Эфирный р-р 2 ммолей $RCOCH_3$ прибавляют к эфирному р-ру II (из 0,03 моля C_2H_5Br), смесь кипятят 2 часа, после обработки водой и разб. HCl получен V, 2, 80—81/13, 1,4380, 0,837; ДНБ, т. пл. 89—90°. К реактиву Гриньяра (из 0,28 моля C_3H_7Br) прибавляют 0,14 моля $CdCl_2$, эфир отгоняют, добавляют 300 *мл* C_6H_6 и 0,12 моля RCOCl, кипятят 1 час, гидролизуют водой и разб. HCl, из органич. слоя выделяют $RCOCH_2CH_2CH_3$ (IX), 14, 99—100/20, 1,4303, —; семикарбазон, т. пл. 73—74°; ДНФГ, т. пл. 96—98° (из лигр.). Эфирный р-р 49 ммоля IX добавляют к эфирному р-ру 0,1 моля $LiAlH_4$, кипятят 2 часа и после обычной обработки выделяют VI, 58, 91—92/13,

1,4370, 0,830; ДНБ, т. пл. 82—83°. В эфирный р-р **II** (из 1 моля C_2H_5Br) прибавляют 200 *г* диоксана и 200 *мл* эфира, к фильтрату прибавляют 0,1 моля **I** и 50 *мл* эфира, кипятят 20 час., после обычной обработки выделен **VI**, 13,7, 92—93/13, 1,4370, 0,831; ДНБ, т. пл. 82,5—83°. К эфирному р-ру RCH_2MgBr (**X**) (из 2 ммоля RCH_2Br) добавляют 2 моля C_2H_5CHO и 5 *мл* эфира, кипятят 2 часа и после обычной обработки выделяют $RCH_2CH(OH)C_2H_5$, 1,6, 91—92/13, 1,4372, 0,827; ДНБ, т. пл. 26—27°. К $(CH_3)_3SiCH_2MgBr$ (из 1 моля $(CH_3)_3SiCH_2Br$) прибавляют эфирный р-р 2 молей окиси этилена, нагревают 4 часа, выделен RCH_2OH, 82, 83—85/27, 1,4294, —, превращенный действием PBr_3 в RCH_2Br. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1957, 26889, 37694. Г. Моцарев

17995. Синтез и свойства некоторых кремнийорганических β-спиртов (β-гидроксиалкилтриметилсиланов). Петров А. Д., Пономаренко В. А., Снегова А. Д., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 1, 78—82

Описан синтез $RCH_2C(CH_3)(OH)(C_2H_5)$ (**I**) [здесь и далее $R = (CH_3)_3Si$], $(RCH_2)_2CHOH$ (**II**), $RCH_2CH(OH)$-CCl_3 (**III**) и $RCH_2C(OH)(C_6H_5)COC_6H_5$ (**IV**). К реактиву Гриньяра (РГ) [из 60 *г* RCH_2Cl (**V**) и 12 *г* Mg в эфире] прибавляют 35 *г* $CH_3COC_2H_5$, смесь нагревают 4 часа, после обычной обработки выделено 10 *г* RC_5H_9 [по спектрам комб. расс. главным образом строения $RCH_2C(CH_3)=CHCH_3$] (здесь и далее при описании в-в перечисляются т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): 57/49, 134/747,5, 1,4320, 0,7620, и 1,5 *г* **I**, 52/33, 1,4410, 0,8451, Из РГ (из 75 *г* **V**) и 18,5 *г* $HCOOC_2H_5$ (нагревание 3 часа) получен **II**, выход 7,9%, 74,5/7, 1,4401, 0,8369; побочно образуется $RCH_2CH=CH_2$, 83—85/743,7, 1,4030, 0,7216. Аналогично из РГ (из 92 *г* **V**) и 110,8 *г* CCl_3CHO получен **III**, выход 17%, 87—88/9, 1,4700 (40°), 1,1730 (40°). Из продуктов р-ции РГ (из 67 *г* **V**) и 53 *г* $C_6H_5COCOC_6H_5$ (нагревание 6.5 часа) получен **IV**, выход 69,5%, т. пл. 92—93° (из эф.). Г. Моцарев

17996. Аналоги гексафенилэтана. V. Трифенилсилилтрифенилгерман. Гилман, Героу (Analogs of hexaphenylethane. V. Triphenylsilyltriphenylgermane. Gilman Henry, Gerow Clare W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5823—5824 (англ.)

Для получения $(C_6H_5)_3SiGe(C_6H_5)_3$ (**I**) к эфирной суспензии $(C_6H_5)_3SiK$ (**II**) (из 6,8 ммоля $(C_6H_5)_3SiSi$-$(C_6H_5)_3$ (**III**) и 1 *мл* сплава Na-K (1 : 5), прибавляют 13 ммоля $(C_6H_5)_3GeBr$, через 2,5 часа гидролизуют 100 *мл* воды и выделяют **I**, выход 63%, т. пл. 354—355° (из толуола и бзл.). **I** получен также взаимодействием эфирной суспензии **II** и $(C_6H_5)_3GeCl$, выход 43%; побочно образуются 8,4 *г* смеси $(C_6H_5)_3SiOH$ (**IV**) и $(C_6H_5)_3GeOGe(C_6H_5)_3$, т. пл. 93—130°. Взаимодействие $(C_6H_5)_3SiLi$ с $(C_6H_5)_3GeCOOCH_3$ приводит к **I** с выходом 87%. При попытке получить **I** р-цией $(C_6H_5)_3GeK$ с $(C_6H_5)_3SiCl$ вместо этого из продуктов р-ции выделен **IV**, выход 39,5%, т. пл. 150,5—153,5, и $(C_6H_5)_4Ge$ (10,5 *г*), т. пл. 237—240°. **I** не диссоциирует на свободные радикалы; не изменяется при кипячении (48 час.) в ксилоле при пропускании через р-р сухого воздуха; устойчив при кипячении с J_2 в $CHCl_3$ и ксилоле. В эфирном р-ре **I** расщепляется сплавом Na-K; после карбоксилирования твердой CO_2 выделены $(C_6H_5)_3Ge$-COOH и **IV** (в результате отщепления CO от $(C_6H_5)_3$-SiCOOH. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 66184. Г. М.

17997. Кремнийорганические соединения. Часть XVIII. Взаимодействие (арилдиметилсилил)-метилхлоридов с этилатом натрия в спирте. Иборн, Джефри (Organosilicon compounds. Part XVIII. The interaction of (aryldimethylsilyl) methyl chlorides and sodium ethoxide in ethanol. Eaborn C., Jeffrey J. C.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 137—144 (англ.)

При взаимодействии *п*-$RC_6H_4Si(CH_3)_2CH_2Cl$ (**Iа—г**) (здесь и далее **а** R = H, **б** R = Cl, **в** R = CH_3O, **г** R = CH_3) со спиртом в присутствии C_2H_5ONa образуются *п*-$RC_6H_4CH_3$ (**II**), что объясняется схемой: **I** + спирт → $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)CH_2C_6H_4R$ (**III**) (с миграцией арила от Si к C) → **II** + $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$. **III** в условиях р-ции обычно не сохраняется. Опытом показано, что при нагревании **III** с C_2H_5ONa в спирте образуется **IIа**, выход 85%. После обработки остатка после отделения **II** водн. HF выделены продукты замещения **I** — *п*-$RC_6H_4Si(CH_3)_2CH_2OC_2H_5$ (**IV**) и продукты расщепления C—$SiCH_2Cl$-связи в **I** — *п*-RC_6H_4-$Si(CH_3)_2F$ (**V**). Обсуждается механизм превращений **I**. При взаимодействии р-ра C_2H_5ONa (из 20 *г* Na в абс. спирте) и 25 *г* **Iа** (кипячение 30 час.) и последующем разложении смеси водой и экстрагировании петр. эфиром выделен **IIа**, выход 32%. Остаток растворяют в 100 *мл* спирта, и р-р обрабатывают 30 *мл* 40%-ной HF; через 6 час. к смеси добавляют 50 *мл* спирта и 15 *мл* HF, через 6 час. разлагают водой, выделены **Vа** (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. °С и $n^{25}D$): 16, 161—162, 1,4712, и **IVа**, 42, 220—222, 1,4945. Аналогично из 36 *г* **Iб**, 30 *г* Na и 700 *мл* спирта (6 час.) получено 9 *г* **IIб**, 5,5 *г* **Vб**, 198, 1,4930, 1,5 *г* (*п*-$ClC_6H_4CH_2)(CH_3)_2SiF$ (**VI**), 217, 1,4955, и 5,5 *г* **IVб**, 258—260, 1,5052. После взаимодействия 4,4 *г* **IVб** с 40 *мл* 40%-ной HF в 150 *мл* спирта (24 часа) и разложении смеси водой получено 0,5 *г* **VI**. Из продуктов р-ции 17,8 *г* **Iв**, 18 *г* Na и 400 *мл* спирта (кипячение 60 час.) выделены 3,6 *г* **IIв**, 3,3 *г* $(CH_3)_2(CH_2OC_2H_5)SiF$ (**VII**), 88—89, 1,3710, и 4,3 *г* $C_6H_5OCH_3$; часть **IIв** (2,6 *г*) образуется за счет р-ции: **IVв** + HF → $CH_3OC_6H_5$ + **VII**, другая часть (1,7 *г*) — из *п*-$CH_3OC_6H_4(CH_3)_2Si(OC_2H_5)$. Из 31,8 *г* **Iг** 25 *г* Na и 600 *мл* спирта (36 час.) выделено 6.5 *г* **IIг**, 2,7 *г* **IIа**, 3,1 *г* **VII**, 1,1 *г* (*п*-$CH_3C_6H_4CH_2)(CH_3)_2SiF$ (**VIII**), 201, 1,4775, и 4,5 *г* **IVг**, 243—244, 1,4995. **IIг** образуется за счет расщепления **IVг** и **Vг**. При взаимодействии 3,5 *г* **IVг** с 40%-ной HF в спирте (12 час.) и последующем разложении смеси водой получено 0,2 *г* **VIII**. Изучена кинетика р-ций и установлено, что способность к перегруппировке (в сторону образования **II—III**) падает в ряду **Iб** > **Iг** > **Iв** > **Iа**, а скорость этой р-ции уменьшается в ряду **Iб** > **Iа** > **Iг** > **Iв**. **I** (R = *м*-CH_3) (**Iд**) и **I** (R = *о*-CH_3) (**Iе**) реагируют аналогично **Iг**. Из продуктов взаимодействия 15,7 *г* **Iд**, 18 *г* Na и 400 *мл* спирта выделено 2,1 *г* *м*-ксилола; при кипячении р-ра 10,1 *г* **Iе**, 14 *г* Na и 300 *мл* спирта получено 1,3 *г* *о*-ксилола. CH_3ONa в CH_3OH не расщепляет **Iа** при кипячении. Из 23,5 *г* **Iа**, 15 *г* Na в CH_3OH (кипячение 10 дней) получен **IIа**, выход 19%, и $C_6H_5(CH_3)_2$-$SiCH_2OCH_3$, 76, 207—209, 1,4954. Часть XVII см. РЖХим, 1957, 26637. Г. Моцарев

17998. Кремнийорганические соединения. Часть XIX. Триметил-*п*-нитрофенилсилан. Динс, Иборн (Organosilicon compounds. Part XIX. Trimethyl-*p*-nitrophenylsilane. Deans F. B., Eaborn C.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 498—499 (англ.)

Описан синтез *п*-$NO_2C_6H_4Si(CH_3)_3$ (**I**) из *п*-$(CH_3)_3Si$-$C_6H_4Si(CH_3)_3$ (**II**). К кипящему р-ру 5 *г* **II** в 14 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (**III**) добавляют по каплям (1,5 часа) смесь 6 *мл* 95%-ной HNO_3 и 10 *мл* **III**, после охлаждения разлагают 100 *мл* воды, выделен **I**, выход 82%, т. пл. 37° (из петр. эф.). Даже при продолжительности р-ции 18 час. вторая $(CH_3)_3Si$-группа **II** не замещается на NO_2-группу. Г. Моцарев

17999. Винильные производные металлов. V. Свободнорадикальное присоединение к триэтилвинилолову. Сейферт (Vinyl derivatives of the metals. V. Free radical addition reactions of triethylvinyltin. Seyferth Dietmar), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1252—1253 (англ.)

$R_3SnCH{=}CH_2$ (I) (R здесь и далее C_2H_5) в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (II) присоединяет CCl_3X (IIIа—в) (здесь и далее **а** X = H; **б** X = Cl; **в** X = Br), а также $HSiCl_3$ (IV), образуя $R_3SnCHXCH_2CCl_3$ (Vа—в) и $R_3SnCH_2CH_2SiCl_3$ (VI) соответственно. Р-ция IV с I протекает гораздо труднее, чем с $(CH_3)_3SiCH{=}CH_2$. IV или CH_3SiHCl_2 не присоединяется к I над Pt/C, I не гидрируется над Pt ввиду отравляющего действия I на Pt-катализатор. Нагреванием в запаянной трубке (24 часа, 90—95°) смеси 0,1 моля I, 0,2 моля IIIа и 1,2 *г* II получен Vа, выход 25,8%, т. кип. 74°/0,25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5086. Аналогично синтезированы Vб и VI (приведены время р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): 24 часа, 59, 100/0,3, 1,5230; 17 дней, 31,2, 85/0,6, —. К смеси 0,1 моля I и 20 *г* IIIв при 90° прибавляют понемногу 1,2 *г* II в 20 *г* IIIв, нагревают при 100° 2 часа, получают Vв, выход 34,8%, т. кип. 115—119°/0,65—0,9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5425. К 128 ммоля CH_3ONa в 100 *мл* эфира при 0° прибавляют 42,4 ммоля VI в 100 *мл* эфира, кипятят 2 часа, из фильтрата выделен $R_3SnCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, выход 65,8%, т. кип. 78°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4638, d_4^{25} 1,209. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 8024.

Ф. Величко

18000. **Окисление триалкилфосфитов эпоксисоединениями. Скотт** (Oxidation of trialkyl phosphites by epoxides. Scott Carleton B.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1118—1119 (англ.)

При р-ции $(RO)_3P$ (I) (здесь и далее $R = C_2H_5$) с $R'CHCH_2O$ (IIа, б) (**а** R' = H, **б** $R' = CH_3$) образуется $(RO)_3PO$ (III) и $R'CH = CH_2$ (IVа, б) (**а** R' = H, **б** $R' = CH_3$). Обсуждается механизм р-ции. Смесь 0,8 моля I и 0,08 моля IIа нагревают при встряхивании в автоклаве на 300 *мл* в атмосфере N_2 (3,5 *ат*) до 174° за 3 часа и далее 1 час. Состав газа в мол.%: 92,3 IVа, 3,5 IIа, выход III 60%. 0,8 моля I и 0,8 моля IIб нагревают 23 часа при 150° при встряхивании, газ содержит 95,9 мол. % IVб, выход III 59,5%.

В. Гиляров

18001. **Основные цинковые двойные соли О,О-диалкилдитиофосфорной кислоты. Уистрак, Хук, Кристофер** (Basic zinc double salts of O,O-dialkyl phosphorodithioic acids. Wystrach V. P., Hook E. O., Christopher G. L. M.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 6, 705—707 (англ.)

При взаимодействии 2 молей $(RO)_2P(S)SNa$ (Iа, б — к-та) (здесь и далее **а** R = *н*-C_4H_9, **б** R = *изо*-C_3H_7) с 1 молем $ZnCl_2$ образуется $[(RO)_2P(S)S]_2Zn$ (II). В присутствии же избытка щелочи образуются основные соли $Zn_2[SP(S)(OR)_2]_3OH$ (III) по схеме: 3 I + + OH^- + $2ZnCl_2$ → III. Для III характерна нерастворимость в CH_3OH и более высокая т-ра плавления по сравнению с II. Строение III подтверждено титрованием к-тами в безводн. среде. Приведены ИК-спектры II и III. Р-р 1 моля неочищ. Iа в р-ре 45 *г* NaOH в 400 *мл* воды доводят до pH 9,5 прибавлением 4 *г* NaOH, добавляют р-р 0,5 моля $ZnCl_2$ в 40 *мл* воды, нагревают 10 мин. при 75°, отделяют в горячем состоянии нижний жидкий слой, выход неочищ. IIа 90%; при стоянии выделяется примесь кристаллич. IIIа, т. пл. 150—153° (из C_6H_{12}). К охлажд. р-ру 5,5 *г* 97%-ного NaOH в 200 *мл* воды прибавляют 24,4 *г* неочищ. Iа и затем р-р 9,1 *г* $ZnCl_2$ в 50 *мл* воды, выход IIIа 89,5%. К р-ру 15,2 *г* К-соли Iб в 200 *мл* воды прибавляют 15 *мл* 2 *М* р-ра $ZnCl_2$, выход IIб 86,5%, т. пл. 147—148°. К р-ру 15,2 *г* К-соли Iб в 200 *мл* воды, содержащей 0,02 моля KOH, прибавляют 20 *мл* 2 *М* р-ра $ZnCl_2$, выход IIIб, т. пл. 204—206° (из C_6H_{12}).

Я. Комиссаров

18002. **Синтезы ненасыщенных α-лецитинов. I. L-α-(Диолеил)-лецитин. Бер, Букня, Ньюком** (Synthesis of unsaturated α-lecithins. I. L-α-(Dioleyl)-lecithin. Baer Erich, Buchnea Dmytro, Newcombe Alan G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 232—237 (англ.)

Разработан метод синтеза оптически чистых энантиомерных форм ненасыщ. α-лецитинов. Подробно описан синтез L-α-(диолеил)-лецитина (I), исходя из D-ацетонглицерина (II) через $(CH_3)_2COCH_2CHOCH_2OP(O)(OC_6H_5)OCH_2CH_2Cl$ (III), из которого после каталитич. гидрогенолиза, кислотного гидролиза, действия олеилхлорида и последующей обработкой $(CH_3)_3N$ получен I и его восстановлением получен оптически чистый L-α-(дистеарил)-лецитин (IV). I устойчив по отношению к воздуху. Приведена кривая ИК-спектра I. К 0,34 моля $C_6H_5OPOCl_2$ при т-ре от —12 до —15° прибавляют 0,43 моля хинолина и 0,34 моля II, перемешивают 20 мин., прибавляют 200 *мл* пиридина и 0,35 моля этиленхлоргидрина, после окончания р-ции эфирный экстракт промывают 5 н. H_2SO_4, водой, насыщ. р-ром $NaHCO_3$, и выделяют III, выход 84,7%, $[\alpha]^{25}D$ —0,24°, $[\alpha]^{25}D$ +3,5° (*c* 10; хлф.). III гидрируют 4 часа на PtO_2 в 99%-ном спирте, прибавляют $Ba(OH)_2$ до pH ~2,5, отделяют $[HOCH_2CHOHCH_2OP(O)\bar{O}(OCH_2CH_2Cl)]_2Ba$ (V), выход 97%, $[\alpha]D$ —0,83° (*c* 9; 2 н. HCl). К 0,031 моля V, 0,30 моля пиридина и 100 *мл* диметилформамида прибавляют 0,15 моля олеилхлорида, через 40 час. (70°) после обычной обработки выделяют воскообразную $[CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOCH_2CH(CH_2COP(O)\bar{O}(OCH_2CH_2Cl)$ $OOC(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_3]_2Ba$ (VI), выход 59,5%. Обработкой Ba-соли VI разб. H_2SO_4 выделена свободная к-та, $[\alpha]^{25}D$ +2,1° (*c* 10; хлф.). Действием 40 *мл* $(CH_3)_3N$ на 25 *г* VI в 60 *мл* C_6H_6 (60 °, 4 дня) с последующей обработкой эфиром и 99%-ным спиртом получена смесь I и олеилизолецитина, которую разделяют хроматографированием на SiO_2, выход I 13 *г*, $[\alpha]^{25}D$ +6,2° (*c* 5; хлф.-сп.). При гидролизе I 2 н. KOH почти количественно образуются олеиновая к-та и холин. Из смеси 0,7 *г* $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ и 1 *г* I в 99%-ном спирте выделен продукт присоединения (3 : 2), $[\alpha]D$ +3,7° (*c* 10; хлф.). Восстановлением 5,4 *г* I в 200 *мл* спирта-$CHCl_3$ (3 : 1 по объему) над PtO_2 получен IV, выход 98,3%, т-ра образования мениска 230—231° (из хлф.+ эф.), $[\alpha]^{25}D$ +6,2° (*c* 4; хлф.-CH_3OH).

Я. Нехлин

18003. **Фосфорные производные жирных кислот. II. Диэтиловые эфиры ацилоксиэтилфосфиновых кислот. Аккерман, Джордан, Суэрн** (Phosphorus derivatives of fatty acids. II. Diethyl acyloxyethylphosphonates. Ackerman Bernard, Jordan T. A., Swern Daniel), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6025—6027 (англ.)

Ацилоксиэтилфосфаты $RCOOCH_2CH_2P(O)(OC_2H_5)_2$ (I) гидролизуются в водно-ацетоновой 0,1 н. HCl при 61° как эфиры карбоновых к-т. В продуктах гидролиза не найдены свободные алкилфосфиновые к-ты, хотя характер кинетич. кривых не исключает возможности их образования. I получены способом, описанным в сообщении I (см. РЖХим, 1957, 63578), из 2-бромэтиловых эфиров (Э), синтезированных взаимодействием хорошо очищ. карбоновых к-т с бромэтанолом. Ниже даны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{30}D$, d_4^{30} всех полученных Э и I: CH_3, —, 160—161, —, —, —, 79, 162/20, —, 1,4282, 1,1161; C_5H_{11}, 74, 116—118/20, 1,4505, —, 70, 103—105/0,1, —, 1,4240, 1,0382; $C_{11}H_{23}$, 84, 114—119/0,5, —, 1,4564, —, 57, 164/0,2, 20—21, 1,4419, 0,9837; $C_{13}H_{27}$, 59, 157—160/0,9, —, 1,4539, —, 66, 157—159/0,1, 31—32, 1,4440, 0,9703; $C_{15}H_{31}$, 81, —, 43—43,5, 1,4507 (55°), —, 75, 169—172/0,1, 40—41, 1,4452, 0,9607; $C_{17}H_{35}$, 84, —, 49—50, 1,4500 (55°), 64, 185—191/0,1, 46, 1,4411 (55°), 0,9391 (55°); $C_8H_{17}CH{=}CH(CH_2)_7$, 74, 185—186/0,6, —, 1,4669, 53, 184/0,1, —, 1,4542, 0,9680. Синтезированы также дибутил- и дигексиловые эфиры лауроксиэтилфосфиновой к-ты: 85, 164—172/0,1, —, 1,4440,

0,9587; 59, 193—197/0,1, 1,4459, 0,9409. Приведены ИК-спектры I. Ф. Величко

18004. О взаимодействии диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами. XIII. Эфиры α-окси-β-хлоризопропилфосфиновой и 1,2-эпокси-2-пропилфосфиновой кислот. Абрамов В. С., Капустина А. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1012—1015

При конденсации монохлорацетона (I) с $(RO)_2POH$ (II) без катализатора образуются $(RO)_2P(O)C(OH)(CH_3)CH_2Cl$ (III), которые при обработке спирт. р-ром KOH превращаются в $(RO)_2P(O)C(CH_3)CH_2O$ (IV). Из 48,5 *г* I и 58 *г* II ($R = CH_3$) (20 час. 110—130°) получен III ($R = CH_3$), выход 58,7%, т. пл. 73—74° (из C_6H_{12}). Аналогично получены следующие III (указаны R, продолжительность нагревания в часах, т-ра р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С (из C_6H_{12})): C_2H_5, 40, 110—120°, 65,3, 139—140/4, 47—48, $n^{20}D$ 1,4500, d_4^{20} 1,1978; *изо*-C_3H_7, 120, 100°, 57,9, —, 79—80; C_4H_9, 38, 140—150°, 50,6, —, —, $n^{20}D$ 1,4500, d_4^{20} 1,0914; *изо*-C_4H_9, 38, 140—150°, 48,4, —, 76—77. Из 161 *г* III ($R = C_2H_5$) в 100 *мл* спирта и 44 *г* KOH в 250 *мл* спирта получен IV ($R = C_2H_5$), выход 79,5%, т. кип. 96—97°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4305, d_4^{20} 1,1138. Аналогично получены следующие IV (указаны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): *изо*-C_3H_7, 41.2, 95—97/6 1,4252, 1,0383; C_4H_9, 32.1, 139—140/5, 1,4365, 1,0313, *изо*-C_4H_9, 58,5, 125—127/6, 1,4333, 1,0239. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 11381. М. Энглин

18005. Реакции четвертичных солей грамина с диэтил- и триэтилфосфитом. Торральба, Майерс (Reactions of quaternary salts of gramine with diethyl and triethyl phosphite. Torralba Alicia F., Myers Terrell C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 972—975 (англ.)

При р-ции $RCH_2N^+(CH_3)_3X^-$ (I) (здесь и далее R = ядро грамина) и $(R'O)_3P$ (здесь и далее $R' = C_2H_5$) или $NaPO(OR')_2$ образуется $RCH_2PO(OR')_2$ (II), гидролизующийся в $RCH_2PO(OH)OR'$ (III) — фосфорный аналог гетероауксина. Строение II подтверждено ИК-спектром. Смесь 1,6 ммоля I (X = J) и 8 ммоля $(R'O)_3P$ нагревают 30 мин. при 160°, выход $(CH_3)_3N^+C_2H_5J^-$ 91%, выход II 72%, т. кип. 180—200°/0,3 *мм*, т. пл. 61—62° (из петр. эф.). Из 7 *г* неочищ. I (X = J) и 18 *г* $(R'O)_3P$ (140°, 45 мин.) получен II, выход 30%. 320 *мг* II кипятят 6 час. с 4 *мл* 5%-ного NaOH, выход III 62%, т. пл. 136—137° (из петр. эф.-ацетона). 5 ммолей I ($X = CH_3OSO_2O$) и 50 ммолей $(R'O)_3P$ нагревают 1 час при 170°, выход $(CH_3)_3N^+C_2H_5{}^-OSO_2OCH_3$ 50%, выход II 75%. К р-ру $NaPO(OR')_2$ добавляют 7,5 ммоля неочищ. I ($X = CH_3OSO_2O$), через 6 час. выделяют II, выход 40%. При р-ции I (X = J) с $NaPO(OR')_2$ выход II 40%. В. Г.

18006. Аномальная реакция α-галоидкетонов с эфирами фосфористой кислоты. IV. Реакции эфиров фосфористой кислоты с моно- и дихлорацетилацетоном, фосфонацетоном и ацетоуксусным эфиром. Пудовик А. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2238—2243

$(RO)_3P$ (Ia—б) (здесь и далее а $R = C_2H_5$, б $R =$ *изо*-C_4H_9) легко реагируют с $CH_3COCHClCOCH_3$ (II), $CH_3COCCl_2COCH_3$ (III), $CH_3COCHClCOOC_2H_5$ (IV) или $CH_3COCHClPO(OC_2H_5)_2$ (V) по аномальной схеме с отщеплением RCl и образованием смешанных ненасыщ. эфиров фосфорной к-ты. Из I и II получены $(RO)_2P(O)OC(CH_3)=CHCOCH_3$ (VIa—б), из I и III — $(RO)_2P(O)OC(CH_3)=CClCOCH_3$ (VIIa—б). При действии спирт. р-ра C_2H_5ONa на VIa образуется ацетилацетон и $(RO)_3PO$. Из I и IV образуются $(RO)_2P(O)OC(CH_3)=CHCOOC_2H_5$ (VIIIa—б), из Ia и V — $(RO)_2P(O)OC(CH_3)=CHPO(OR)_2$ (IXa). К 30 *г* II прибавляют постепенно 37 *г* Ia (< 100—110°, под конец < 140°), выход VIa 34,5 *г* (здесь и далее при описании в-в перечисляются т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), 119—120/2, 1,4480, 1,1237. Аналогично получен VIб, 137—138/2,5, 1,4468, 1,0425. Из 25 *г* Ia и 25 *г* III (охлаждение, < 120°) получено 26,3 *г* VIIa, 135/3, 1,4626, 1,2292. Хлорированием VIIa в CCl_4 при охлаждении синтезирован $(C_2H_5O)_2P(O)OCCl(CH_3)CCl_2COCH_3$, 151/3, 1,4672, 1,3431. Из Iб и III (100—120°) получен VIIб, 150—151/4, 1,4575, 1,1240, из Ia и IV (до 120°) — VIIIa, 155—156/10, 1,4451, 1,1349 (при р-ции с спирт. р-ром C_2H_5ONa образуется $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и $(RO)_3PO$), из Iб и IV — VIIIб, 175/10, 1,4445, 1,0569. При р-ции 12 *г* $CH_3COCCl_2COOC_2H_5$ и 10,5 *г* Ia т-ра поднимается до 130°, выход $(RO)_2P(O)OC(CH_3)=CClCOOC_2H_5$ (Xa) 17,5 *г*, 136/1, 1,4572, 1,1203. Аналогично получен Xб, 154/1, 1,4547, 1,1289. К 20 *г* фосфонацетона прибавляют при охлаждении 11.8 *г* SO_2Cl_2, через ~ 12 час. выделено 14 *г* V, 131—132/9, 1,4484, 1,2233. Смесь 12 *г* V и 10 *г* Ia нагревают при 100°, выход IXa, 6.8 *г*, 161—162°/1, 1,4478, 1,1762. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 37699. Я. Комиссаров

18007. Фосфорорганические соединения. I. Превращение хлоралюминатного комплекса, $[RPCl_3][AlCl_4]$ в хлорангидриды алкиловых эфиров алкилфосфиновых кислот и диалкиловые эфиры алкилфосфиновых кислот. Гофман, Симмонс, Гланз (Organic phosphorus compounds. I. The conversion of the chloroaluminate complexes, $[RPCl_3][AlCl_4]$, to alkyl alkylphosphonochloridates and dialkyl alkylphosphonates. Hoffmann Friedrich W., Simmons Thomas C., Glunz Louis J., III), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3570—3575 (англ.)

Исследован ступенчатый алкоголиз $[RPCl_3][AlCl_4]$ (I) с промежуточным образованием $[RP(O)Cl][AlCl_4]$ (II), $[RP(O)OR'][AlCl_4]$ (III) и $[RP(O)(OR')_2 \cdot AlCl_3]$ (IV), которые при разложении водой дают соответственно $RP(O)Cl_2$ (V), $RO(O)(OR')Cl$ (VI) и $RP(O)(OR')_2$ (VII). II ($R = CH_3$) не разлагается при перегонке в вакууме. При последовательной обработке I ($R =$ *изо*-C_3H_7) в CH_2Cl_2 спиртом и *изо*-C_3H_7OH получают *изо*-$C_3H_7P(O)(OC_2H_5)(OC_3H_7$-*изо*) (VIII). Комплексы I ($R = CH_3$, C_2H_5) получают из RCl, PCl_3 и $AlCl_3$ в твердом виде, I с высшими радикалами получают в CH_2Cl_2 и, не выделяя, используют для последующих р-ций. При проведении р-ции PCl_3 с C_2H_5Cl и $AlCl_3$ в среде CH_2Cl_2 или при соотношении указанных компонентов 1 : 1 : 2 без р-рителя не образуется I ($R = C_2H_5$), а получают комплекс состава $[C_2H_5PCl_3]^+[Al_2Cl_7]^-$. II, III и IV, полученные при ступенчатом алкоголизе I, идентифицированы путем сличения спектров ядерного магнитного резонанса с препаратами, полученными соответственно из V, VI, VII и $AlCl_3$. Твердые I ($R = CH_3$, C_2H_5) готовят по описанной методике (Kinnear A. M., Perren E. A., J. Chem. Soc., 1952, 3437). Для получения I ($R =$ *изо*-C_3H_7) к 200 *мл* CH_2Cl_2 добавляют 0,5 моля PCl_3 и 0,5 моля $AlCl_3$, охлаждают до 0° и добавляют 0,55 моля *изо*-C_3H_7Cl при т-ре 5—15°. Для получения VI ($R =$ *изо*-C_3H_7, $R' = C_2H_5$) 0,55 моля *изо*-C_3H_7Cl добавляют к 0,5 моля PCl_3 и 0,5 моля $AlCl_3$ в 700 *мл* CH_2Cl_2. Через 1 час добавляют 1 моль абс. спирта и кипятят 6 час. Охлаждают до —25° и небольшими порциями добавляют 85 *мл* H_2O при встряхивании смеси в делительной воронке. Отфильтровывают выделившуюся Al-соль, а из фильтрата выделяют VI. Приводятся для полученных VI R, R′, выход в %, считая на PCl_3, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$: CH_3, C_2H_5, 47,5, 33/0,9, 1,4320; C_2H_5, C_2H_5, 62, 55/2,4, 1,4345; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 79, 53/1,9, 1,4357; CH_3, *н*-C_3H_7, 32,5, 46/1,0, 1,4332. Для получения VII ($R =$ *изо*-C_3H_7, $R' = C_2H_5$) к I ($R =$ *изо*-C_3H_7), полученному из 1,1 моля *изо*-C_3H_7Cl, 1 моля PCl_3 и 1 моля $AlCl_3$ в 400 *мл* CH_2Cl_2, добавляют 7 молей абс. спирта, кипятят 3 часа, охлаждают

до 20° и добавляют 500 *мл* воды, поддерживая т-ру ниже 25°. После разделения слоев отгоняют CH_2Cl_2 и выделяют **VII**. Приводятся для полученных **VII** (R' = $= C_2H_5$)R, выход в % (на PCl_3), т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$: CH_3, 83,5, 44/1,5, 1,4119; C_2H_5, 76, 54/1,6, 1,4148; *изо*-C_3H_7, 71, 56/1,8, 1,4159; *изо*-C_4H_9, 68, 55/0,7, 1,4212; C_6H_{11}, 49, 87/0,8, 1,4538. Приводятся для **VII** (R = *изо*-C_3H_7)R', выход в % (на PCl_3), т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$: CH_3, 40, 71/5,5, 1,4179; *изо*-C_3H_7, 62, 44/0,35, 1,4148. Для получения **VIII** к полученным 0,5 моля **I** (R = *изо*-C_3H_7) в 250 *мл* CH_2Cl_2 добавляют еще 500 *мл* CH_2Cl_2 и по каплям 1 моль абс. спирта. Кипятят 4 часа и затем добавляют 1 моль *изо*-C_3H_7OH, после чего кипятят еще 8 час. Добавляют 300 *мл* H_2O и 50 *мл* конц. HCl. Выход 77%, т. кип. 47°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4138. К суспензии 0,33 моля **I** (R = CH_3) в 300 *мл* CH_2Cl_2 при 25° добавляют в течение 2 час. смесь 0,33 моля абс. CH_3OH и 50 *мл* CH_2Cl_2. Перемешивают 3 часа и оставляют на 12 час. при ~20°. Получают 93,5 *г* **II** (R = CH_3), т. пл. 140—150° (из CH_2Cl_2), т. кип. 242—245°/5 *мм*. Этот же продукт получают с выходом 93,9% из 25 *г* **V** (R = $= CH_3$) и 25 *г* $AlCl_3$ в 150 *мл* CH_2Cl_2. Добавляют в течение 3 час. к 0,33 моля **I** (R = CH_3) в 250 *мл* CH_2Cl_2 смесь 0,66 моля абс. CH_3OH в 50 *мл* CH_2Cl_2, оставляют на 12 час. и выделяют **III** (R = R' = CH_3) в виде бесцветных кристаллов с выходом 91,9%. С. Иоффе

18008. Соединения фосфора. I. Восстановление бензилфосфониевых соединений алюмогидридом лития. **Бейли, Баклер** (Phosphorus compounds. I. Reduction of benzylphosphonium compounds with lithium aluminum hydride. **Bailey William J., Buckler Sheldon A.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3567—3569 (англ.)

Описано восстановительное дебензилирование фосфониевых соединений, содержащих 1, 2 или 3 $C_6H_5CH_2$-группы, под действием $LiAlH_4$ (**I**) в тетрагидрофуране (**II**); последующее алкилирование образующихся фосфинов может быть использовано для синтеза различных третичных фосфинов. Из $(C_6H_5CH_2)_3P^+(CH_3)Br^-$ (**III**) и **I** с последующим действием CH_3Br получен $(C_6H_5CH_2)_2P^+(CH_3)_2Br^-$ (**IV**) и затем $C_6H_5CH_2P^+(CH_3)_3Br^-$ (**V**) и, наконец, $(CH_3)_3P$ (**VI**). При восстановлении **III** Na в жидком NH_3 в атмосфере N_2 с последующим действием CH_3Br также получен **IV**, но с худшим выходом; в присутствии воздуха, а также при восстановлении **III** Na в спирте или в C_6H_6 образуется $(C_6H_5CH_2)_2P(O)CH_3$ (**VII**). К охлажд. р-ру $C_6H_5CH_2MgCl$ (**VIII**) (из 0,5 моля $C_6H_5CH_2Cl$) добавляют за 1,5 часа 0,16 моля PCl_3 в 100 *мл* эфира, после гидролиза и отгонки эфира экстрагируют продукты р-ции 250 *мл* $CHCl_3$, при охлаждении добавляют 0,32 моля CH_3Br и через 40 час. выделяют **III**, выход 64%, т. пл. 229—229,5° (из сп.). К 0,05 моля **III** в 200 *мл* жидкого NH_3 в атмосфере N_2 добавляют 0,1 моля Na, перемешивают 10 мин., удаляют NH_3, добавляют 100 *мл* воды и 50 *мл* $CHCl_3$, водн. слой экстрагируют 100 *мл* эфира, обработкой органич. слоев 0,075 моля CH_3Br получают через 40 час. **IV**, выход 29%, т. пл. 141—142° (из *изо*-$C_4H_9CH(OH)CH_3$ (**IX**)-петр. эф.); без N_2 образуется **VII**, выход 39%, т. пл. 133,5—134° (из бзл.-петр. эф.). Из 12,5 моля **III** в 40 *мл* спирта и 25 ммоля Na получен **VII**, выход 64%, при замене спирта на 100 *мл* C_6H_6 выход **VII** 77%. Кипятят 5,5 часа смесь 25 ммоля **III** в 125 *мл* **II** и 15,8 ммоля **I**, добавляют 100 *мл* эфира и 80 *мл* 20%-ного р-ра сегнетовой соли, к эфирному слою добавляют 10 *мл* CH_3Br, через 48 час. (~20°) выделяют **IV**, выход 85%. Это же в-во получено из **VIII** (из 1 моля $C_6H_5CH_2Cl$) и 0,46 моля CH_3PCl_2 с последующей обработкой 0,92 моля CH_3Br. Кипячением 5 час. смеси 0,14 моля **IV** и 63 ммоля **I** в 300 *мл* **II** получен $C_6H_5CH_2P(CH_3)_2$ (**X**), выход 81%, т. кип. 87—89°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5416. Эфирный экстракт, содержащий **X**, обрабатывают CH_3Br (48 час.), выход **V** 83%, т. пл. 223—225° (из **IX**-петр. эф.). Из 0,073 моля **V** и 0,04 моля **I** в 100 *мл* **II** (кипячение 3 часа) получен **VI**, выход 67%, т. кип. 40—43°. При пропускании сухого воздуха через эфирный р-р **VI** образуется $(CH_3)_3PO$ с выходом 76%. С. Иоффе

18009. Диалкилфосфорил-N-фенилтриазены и их соли. **Кабачник М. И., Гиляров В. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, 781—784

Реакцией $(RO)_2PONa$ (**Iа—г**) (здесь и далее **а** R = $= C_2H_5$, **б** R = C_3H_7, **в** R = *изо*-C_3H_7, **г** R = C_4H_9) с $C_6H_5N_3$ (**II**) получены $(RO)_2P(=NN=NC_6H_5)(ONa)$ (**III**), подкислением которых выделены $(RO)_2P(O)N=$ $=NNHC_6H_5$ (**IV**). $(RO)_2POH$ с **II** не реагирует. При добавлении по каплям 0,1 моля **II** к 0,1 моля **Iа** в 30 *мл* эфира из гомогенного р-ра выпадает через 1—2 часа **IIIа**. **IIIб**, **г** получают аналогично и выделяют упариванием эфирного р-ра. Перечисляются для **III** выход в %, т. пл. в °C: **а**, 62,8, 147,5—148,5; **б**, 32,5, 142,0—142,5; **в**, 47,8, 142,0—143,0; **г**, 46,7, 145,0—146,0. **IV** получены смешением эквимолярных кол-в **I**, $(C_2H_5)_3N$ и **II**, через 1—2 дня летучие продукты удаляют в вакууме (метод А); **IV** (R = CH_3) получены в эфирном р-ре. Эфирные р-ры Na-солей (без выделения) упаривают в вакууме, растворяют в воде, примеси экстрагируют C_6H_6 и **IV** выделяют подкислением р-ра (метод Б). Перечисляются для **IV** метод синтеза, выход в % (в расчете на **I**), т. пл. °C: R = $= CH_3$, А, 24, 94,5—95; **а**, А, 38,6, —; **а**, Б, 57,7, 84—85; **в**, А, 17,5, 64—65; **в**, Б, 26,3, —. **III** и **IV** очищены осаживанием петр. эфиром р-ра в $CHCl_3$. **IIIг** перекристаллизованы из петр. эфира. **IVг** получен из 1,34 *г* **IIIг** и 0,247 *г* лед. CH_3COOH в 8 *мл* эфира, выход 90,0%, $n^{20}D$ 1,5220. В. Гиляров

18010. О металлорганических производных ацетилена. III. Хартман, Новак (Über metallorganische Derivate des Acetylens. III. **Hartmann Helmut, Nowak Gerhard**), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 5-6, 348—351 (нем.)

Описан синтез $(R_2AsC\equiv)_2$ (**Iа—г**, где **а** R = C_2H_5, **б** R = C_6H_{11}, **в** R = C_6H_5, **г** R = 1-$C_{10}H_7$). Приводятся выход в %, т. пл. в °C: **а**, 72, —, т. кип. 139°/8 *мм*; **б**, 70, 72; **в**, 74, 105; **г**, 61, 232. **I** получены взаимодействием R_2AsX (**II**) с $(BrMgC\equiv)_2$ (**III**). Синтез **Iв** и **Iг** проведен также из **II** и $NaC\equiv CH$ (**IV**). **Iа** медленно гидролизуется водой на холоду с образованием $(C_2H_5)_2AsOH$. **Iб** и **Iв** расщепляются только щелочами, а **Iг** только кипячением с р-ром $AgNO_3$. **I** за исключением **Iа** устойчивы к окислению воздухом. Окислением **Iг** C_6H_5COOOH в ацетоне получена диокись, т. пл. 218,5° (разл.). **Iа** и **Iб** образуют с CH_3J монойодметилаты с т. пл. 68 и 133° соответственно, не растворимые в эфире, растворимые в воде с отщеплением C_2H_2. **Iв** и **Iг** не реагируют с CH_3J. **II** (R = 1-$C_{10}H_7$) получен с выходом 50% из 300 *г* 1-$BrC_{10}H_7$, 35,4 *г* Mg и 264 *г* $AsCl_3$ в эфире. Остальные **II** синтезированы следующим образом: из $AsCl_3$ и 3RMgX получены R_3As, которые превращены галоидированием в CCl_4 в R_3AsX_2 (**V**), при термич. распаде которых получены **II**. Приводятся условия распада **V** (значения R, выход в %, т-ра бани в °C/давление в *мм*): C_2H_5, 92, 100/40; C_6H_{11}, 59, 210/86; C_6H_5, 36, 230/60. К 2 молям **II** в $CHCl_3$ при охлаждении добавляют 1 моль **III**, после разложения разб. HCl при охлаждении выделены **I**. Растворяют 40 *г* **II** в 500 *мл* жидкого NH_3 и постепенно добавляют 3-кратный **IV** и экстрагируют **I** бензолом. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 48034. С. Иоффе

18011. Электрохимическое фторирование. Кнунянц И. Л., Сокольский Г. А. В сб.: Реакции

и методы исследования органических соединений. Кн. 6. М., Госхимиздат, 1957, 343—387

Обзор. Библ. 34 назв.

18012. 1,1-Дифтораллен. Бломкуист, Лонгон (1,1-difluoroallene. Blomquist A. T., Longone Daniel T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4981—4982 (англ.)

Для синтеза $CF_2{=}C{=}CH_2$ (I) из CBr_2F_2 (II) и C_2H_4 получен $CF_2BrCH_2CH_2Br$ (III), а из него дегидробромированием $CF_2BrCH{=}CH_2$ (IV), бромирование которого ведет к $CF_2BrCHBrCH_2Br$ (V), превращенного дегидробромированием в $CF_2BrCBr{=}CH_2$ (VI), из которого дебромированием получен I. Действием SbF_3 на VI получен $CF_3CBr{=}CH_2$ (VII). При ~ 20° под давлением, в отсутствие O_2, I медленно образует прозрачный вязкий жидкий полимер. Приведены данные ИК-спектров I, III, IV—VI и масс-спектрометрич. данные для I. Нагревают в автоклаве 10,8 моля II и 50 *г* $(C_6H_5COO)_2$ с этиленом (35 мин., 65°, 7 *ат* и 24 часа, 90°, 14 *ат*), выход III 50%, т. кип. 81,5—82°/173 *мм*, $n^{25}D$ 1,4467, d_4^{25} 2,0262. К 200 *мл* 15 *М* р-ра KOH при 80° добавляют по каплям 0,491 моля III, выход IV 60%, т. кип. 41—42°, $n^{25}D$ 1,3786. При фотохим. бромировании IV при кипении получен V, выход 86%, т. кип. 78,5—79°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5035, d_4^{25} 2,4081. К 0,14 моля V при 0° добавляют 10%-ный избыток 10%-ного р-ра KOH в 95%-ном спирте, перемешивают 2 часа при 0°, выход VI 62%, т. кип. 100—101°, 65—66°/148 *мм*, $n^{25}D$ 1,4498. К смеси 10 *г* SbF_3 и 2 *г* SbF_5 при 90° добавляют по каплям 59 ммоля VI, после перегонки получено 5 *г* VII, т. кип. 33,5—34,5°, $n^{25}D$ 1,3519. К 40 *г* Zn-пыли в 40 *мл* абс. спирта при кипении добавляют за 2 часа 85,2 ммоля VI в 30 *мл* спирта, выход I 56%, т. кип. от —20 до —21°. Бромированием I получен VI. С. Иоффе

18013. Термические реакции перфторбутина-2 и перфторпропена. Браун (Thermal reactions of perfluorobutyne-2 and perfluoropropene. Brown Henry C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1256—1257 (англ.)

Нагреванием (31 час, 320°) 30 *г* перфторбутина-2 в автоклаве получено 2,3 *г* тетрамера, вероятно, тетрациклич. строения с 2 двойными связями (приведена ф-ла), т. пл. 208—209° (из бзл.). Аналогично, нагреванием (18 час., 400°) 150 *г* перфторпропена получено 72 *г* димера, вероятно, перфтор-1,2-диметилциклобутана, т. кип. 44,7—45,1°, $n^{25}D$ 1,2618, d^{25} 1,667. Приведены данные ИК-спектров полученных в-в. А. Берлин

18014. Обмен радикалов в металлорганических соединениях. Часть II. Замещение трифторметильной группы метильной. Хасельдине, Уэст (Radical exchange in organometallic compounds. Part II. Replacement of trifluoromethyl by methyl. Haszeldine R. N., West B. O.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3880—3884 (англ.)

В продолжение исследования (см. часть I, РЖХим, 1957, 74498) действием CH_3J на $(CF_3)_3P$ (I) и $(CF_3)_3As$ (II) получены соответственно $(CF_3)_2PCH_3$ (III) и $CF_3P(CH_3)_2$ (IV), выделенный в виде йодметилата (V), а также $(CF_3)_2AsCH_3$ (VI) и $CF_3As(CH_3)_2$ (VII). При действии же CF_3J на $P(CH_3)_3$ и на $As(CH_3)_3$ образуется только IV и соответственно VII и VI. Приведены соображения о механизме рассматриваемых р-ций. Смесь 50 *г* белого P и 20 *г* CF_3J нагревали 48 час. при 215—217°, после отгонки I к остатку 2 раза добавляли по 50 *г* CF_3J и нагревали 48 час. при 220—225° и 48 час. при 230°; выход I ~20%, т. кип. 17°. Из 5 ммолей I и 5 ммолей CH_3J (24 часа, 240°) получен III, выход 54%, т. кип. 35,2°, а также CF_3J и CHF_3; кроме того, выделено немного V. Аналогично из II (т. кип. 33,3°) и CH_3J при 240° синтезирован VI, выход 36%, т. кип. 52°. Из 5,2 ммоля VI и 5 ммолей CH_3J (24 часа, 240°) получен VII, выход 75%, т. кип. 58°. При нагревании 2,35 ммоля VII и 2,45 ммоля CF_3J (24 часа, 240°) образуется VI, выход 82%. При гидролизе полученных в-в встряхиванием с избытком 20%-ного р-ра NaOH при 20° получены следующие результаты (перечислены в-во, продолжительность р-ции в днях, кол-во неизмененного в-ва в %): I, 2, 2; II, 1,0; III, 4, 8; IV, 3, 93,5; VI, 3, 31; VII, 3, 91; $CF_3Sb(CH_3)_2$, 3, 0; $(CF_3)_3Sb$,— (30 мин.), 0. А. Берлин

18015. Новый синтез простых третичных перфторалкиламинов. Дрезднер (A new synthesis of simple fluorocarbon tertiary amines. Dresdner Richard), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 69—70 (англ.)

Получены $(CF_3)_3N$ и $(CF_3)_2N(C_2F_5)$ (II) действием на $CF_3N{=}CF_2$ (III) соответственно CF_3SF_5 (IV) и $C_2F_5SF_5$ (V). IV получен электрохим. фторированием $(CH_3)_2S$ в безводн. HF, выход по току 50%, т. кип. —20,5°, выход $(CF_3)_2SF_4$ 8%. В тех же условиях из 3 молей $(C_2H_5)_2S$ получено 0,84 моля V, т. кип. 11,3°, и 0,087 моля $(C_2F_5)_2SF_4$, т. кип. 68°, $n^{25}D$ 1,2753, d_{25} 1,8785. III с т. кип. —33° получен пиролизом $(CF_3)_2NCOF$ при 615°. 0,21 моля III и 0,23 моля IV пропускают через никелевую трубку, наполненную шариками из NaF при 519° и 1 *ат*, со скоростью 0,18 *г/мин*, выделено 23,5 *г* I (т. кип. —10,9°, теплота испарения 5680 *кал/моль*, константа Трутона 21,6°), 8 *г* C_2F_6, 23 *г* SF_4, 0,1 моля III и 0,1 моля V нагревают в автоклаве при 12 *ат* и 372—384°, выход II 46%, т. кип. 20,5°; наряду с II получено 3,5 *г* C_2F_6 и 11,5 *г* SF_4. С. Иоффе

18016. Замещенные α,α,α-трифторацетофеноны, α-трифторметилбензиловые спирты и α-хлор-α-трифторметилтолуолы. Фукс, Парк (Substituted α,α,α-trifluoroacetophenones, α-trifluoromethylbenzyl alcohols, and α-chloro-α-trifluoromethyltoluenes. Fuchs Richard, Park Gene J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 993—994 (англ.)

Конденсацией 1 моля ArMgBr с 0,4 моля CF_3COOH получены $RC_6H_4COCF_3$ (Iа—д) (здесь и далее **а** R = H, **б** R = *п*-CH_3, **в** R = *п*-CH_3O, **г** R = *п*-Cl, **д** R = *м*-CF_3). Iа—д восстановлены $NaBH_4$ в водн. диоксане в $RC_6H_4CH(OH)CF_3$ (IIа—д). Действием 1 моля $SOCl_2$ в 1 моле пиридина (2—3 часа, 150°) IIа—д превращены в $RC_6H_4CHClCF_3$ (IIIа—д). Наиболее реакционноспособным к сильным нуклеофильным реагентам оказался IIIв. Получены следующие в-ва (указан выход в %, т. кип в °C/*мм*, $n^{30}D$): **Iа**, 67, 66—67/33, 1,4528; **Iб**, 66, 81—82,5/22, 1,4645; **Iв**, 56, 70—70,5/2, 1,4944; **Iг**, 58, 84/24, 1,4852; **Iд**, 68, 65—67,5/24, 1,4100; **IIа**, 87, 53—54,5/2, 1,4550; **IIб**, 72, 74,5—75/2,5, 1,4626 (при 25°); **IIв**, 91, 87—88/1, 1,4743; **IIг**, 82, 71—73/1,9, 1,4785; **IIд**, 80, 95—97/24, 1,4133; **IIIа**, 73, 70—71/27, 1,4540; **IIIб**, 66, 89—90/27, 1,4590; **IIIв**, 73, 57,5—59,5/1, 1,4746; **IIIг**, 67, 95—95,5/24, 1,4778; **IIIд**, 54, 75,5—76,5/25, 1,4128. А. Берлин

18017. Взаимодействие 1-фторбензолтрикарбоновой-2,4,6 кислоты (фтортримезиновой кислоты) с аминами и аминокислотами. Михель, Буссе (Umsetzungen von 1-Fluor-benzol-tricarbonsäure-(2.4.6) (Fluor-trimesinsäure) mit Aminen und Aminosäuren. Micheel Fritz, Busse Wolfgang), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 2049—2053 (нем.)

Окислением фтормезитилена (I) получена фтортримезиновая к-та (II) со значительно реакционноспособным атомом F. Действием аминов на II или на ее триметиловый эфир (III) синтезированы 2,4,6-трикарб-оксидифениламин (IV), триметиловый эфир IV (V), бензил-(2,4,6-трикарбометоксифенил)-амин (VI), 1,4-*бис*-(2,4,6-трикарбометоксианилино)-*н*-бутан (VII) и N-(2,4,6-трикарбометоксифенил)-DL-аланин (VIII). К [illegible]

взвеси 18,8 *г* I в 1 *л* кипящей воды прибавлена смесь 100 *г* $KMnO_4$ и 80 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; после добавления еще 18 *г* этой смеси жидкость кипятили 12 час.; через 60 час. получено ~ 60% II, т. пл. 290—300°; III, т. пл. 129—131° (из CH_3OH). Р-р 420 *мг* II и 3 *г* анилина в 5 *мл* диоксана кипятили 7 час.; выделен IV, выход ~ 100%, т. пл. >350° (из CH_3OH); из IV и CH_2N_2 получен V, т. пл. 145—147° (из CH_3OH). V также синтезирован аналогично IV из III и анилина с выходом 70%. Смесь 0,7 III, 1,5 *г* бензиламина, 5 *мл* диоксана и 10 *мл* CH_3OH нагревали несколько часов при 40°, выход VI 76%, т. пл. 155—157° (из CH_3OH). В тех же условиях из 600 *мг* III и 100 *мг* 1,4-диамино-*н*-бутана в диоксане получен VII, выход 43%, т. пл. 219—220° (из $C_6H_5NO_2$). К р-ру 540 *мг* III в 5 *мл* диоксана прибавлен р-р 222 *мг* DL-аланина и 420 *мг* $NaHCO_3$ в 4 *мл* воды и смесь нагревали 4 часа при 70°, выход VIII 84%, т. пл. 160—170°; метиловый эфир, т. пл. 122—124° (из CH_3OH). А. Берлин

18018. Органические соединения металлов и металлоидов, содержащие фтор. Часть XIII. Трифторметильные производные сурьмы. Дейл, Эмелеус, Хасельдине, Мосс (Organometallic and organometalloidal fluorine compounds. Part XIII. Trifluoromethyl derivatives of antimony. Dale J. W., Emeléus H. J., Haszeldine R. N., Moss J. H.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3708—3713 (англ.)

При нагревании Sb с CF_3J образуется $(CF_3)_3Sb$ (I) наряду с $(CF_3)_2SbJ$ (II) и CF_3SbJ_2 (III). Также получены $(CF_3)_3SbCl_2$ (IV), $(CF_3)_3SbBr_2$ (V), $(CF_3)_2SbBr$ (VI), CF_3SbBr_2 (VII), $(CF_3)_2SbCl$ (VIII), $(CF_3)_2SbSb(CF_3)_2$ (IX) и $(CF_3)_2SbCl_3$ (X). Сопоставляются свойства и поведение полученных в-в и аналогичных производных P и As. При нагревании 50 *г* Sb с 110 *г* CF_3J (7 час., 165—170°) образуется SbJ_3 и 18 *г* смеси, из которой выделены I, т. кип. 71,7°, т. пл. —58°, II, т. кип. ~ 129°/760 *мм*, 16°/8 *мм*, т. пл. —42°, неочищ. III, т. кип. >200° (с диспропорционированием), т. пл. 4—8°. При 200° образуется ~ 75% смеси фтороуглеродов. I устойчив при 160° в вакууме; при действии конц. HCl (6 час., 100°) или 2 н. KOH (24 часа, 20°) I превращается в CHF_3; не реагирует с S (—40° и 100°), $AlCl_3$ и $PdCl_2$ (24 часа, 20°); комплекс I · пиридин, т. пл. 39°. К 0,874 *г* I при т-ре от —40 до —50° постепенно прибавлено 0,189 *г* Cl_2; получено 1,053 *г* IV, т. кип. ~ 101°, т. пл. —34°; комплекс IV · пиридин, не плавится. При встряхивании с Hg (15 мин.) IV превращается в I. Прибавлением 0,362 *г* Br_2 при —30° к 0,798 *г* I получен нестойкий V, т. пл. —16°. Взаимодействием 13,8 *г* I и 7,2 *г* Br_2 (17 час., 20°) получено 5,4 *г* I, 4,9 *г* VI, т. кип. 113°, 1,9 *г* VII, т. кип. ~ 155°/760 *мм*, 34°/2,5 *мм*, CF_3Br и $SbBr_3$. При р-ции 1,171 *г* I и 0,383 *г* J_2 образуются лишь 54% II и 14% III. При нагревании (7 дней, 120°) I с SbJ_3 образуется II. Из 0,206 *г* II (6 месяцев, 20°) выделено 55 *мг* I, 4 *мг* III и 39 *мг* SbJ_3. Действием 2,02 *г* AgCl на 0,534 *г* II (24 часа, 20°) получено 0,411 *г* VIII, т. кип. ~ 88°, 17°/20 *мм*. Из II избытка Zn-пыли или Hg получен IX, выход ~ 100%, т. кип. 136°/760 *мм*, 34°/14,1 *мм*, 28,3°/10,3 *мм*, 16,8°/4,1 *мм*. К р-ру 3,23 *г* IX в 9 *г* $CFCl_3$ при —78° прибавлен Cl_2 в небольшом избытке; выделен X, т. кип. 13°/5 *мм*, т. пл. 27°. При действии на II J_2 (24 часа, 90°) или Br_2 (20°) получены соответственно SbJ_3 и CF_3J или $SbBr_3$ и CF_3Br. Часть XII см. РЖХим, 1956, 54524. А. Берлин

18019. Полифторалкильные соединения кремния. Часть III. Полифторалкилсилоксаны. Гейер, Хасельдине (Polyfluoroalkyl compounds of silicon. Part III. A polyfluoroalkyl silicone. Geyer A. M., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3925—3927 (англ.)

Фотохимической р-цией CH_3SiHCl_2 (I) с $CF_2{=}CF_2$ (II) в жидкой фазе получен $CHF_2CF_2Si(CH_3)Cl_2$ (III). В паровой фазе главным продуктом р-ции является $CHF_2CF_2(CF_2CF_2)_nSi(CH_3)Cl_2$ (IV). Гидролизом III в воде получен $[(CHF_2CF_2)Si(CH_3)O{-}]_n$ (V). Водно-щел. гидролиз III или V приводит к CHF_2CHF_2 (VI). Термич. распад неочищ. V начинается при 200° с образованием $CF_2{=}CHF$. Приведены данные ИК-спектров III и V. 106,5 ммоля I и 35,5 ммоля II в запаянной трубке облучают УФ-светом 64 часа, выход III 98%, т. кип. 95,5—96°/770 *мм*. Из 50,6 *г* I и 17 *г* II в паровой фазе при облучении 42 часа получен III с выходом 20% и 18,2 *г* фракции с т. кип. 98—158°, из которой выделен IV ($n = 3$), т. кип. 140—144°, дающий при гидролизе $CHF_2CF_2CF_2CHF_2$. Встряхиванием 1,44 ммоля III 30 мин. с 10 *мл* воды получен V в виде бесцветной вязкой жидкости, выход 98%. Из 0,415 ммоля III и 10 *мл* 10%-ного NaOH (10 мин., 20°) получен VI с выходом 98%. Из 1,25 ммоля V и 10 *мл* 10%-ного NaOH (10 час., 100°) получен VI с выходом 96%. Часть II см. РЖХим, 1957, 60651. С. Иоффе

18020. Новый синтез *бис*-трифторметилфосфина $(CF_3)_2PH$. Берг, Малер (A new synthesis of *bis*-trifluoromethyl-phosphine, $(CF_3)_2PH$. Burg Anton B., Mahler Walter), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4242 (англ.)

Встряхиванием в вакууме при ~ 20° $(CF_3)_2PJ$ (I) с Hg и водн. к-той (HCl, H_3PO_4, CF_3COOH) синтезирован $(CF_3)_2PH$ (II), выход 35%, т. кип. 2°. При применении HCl побочно образуется $(CF_3)_2PCl$; с H_3PO_4 — $(CF_3)_2PHO$. Р-ция не проходит через стадию $(CF_3)_4P_2$, поскольку это в-во, полученное из I и Hg, в отсутствие к-ты с выходом 95% отщепляет при действии HCl лишь 5% CF_3P-групп. Спектр ядерного магнитного резонанса показывает наличие в II спин-спинового взаимодействия F, P и H. Ф. Величко

18021. Синтез и исследование органических фтористых соединений. XXII. Получение новых производных 2-фторэтилуретана. Ола, Кун, Ковач-Бруннер (Synthesis and investigation of organic fluorine compounds. XXII. The preparation of newer 2-fluoroethylurethan derivatives. Oláh George A., Kuhn Steven J., Kovács-Bruckner Georgina), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 979-980 (англ.)

С целью изыскания новых биологически активных и мало токсичных в-в синтезирован ряд FCH_2CH_2OCOR (I) из FCH_2CH_2OCOCl и соответствующего амина в эфире, C_6H_6 или водн. р-ре NaOH при 0°. Ниже перечисляются R в I, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С (из гексана): NHC_2H_5, 90, 116—117/30, —; NH-*изо*-C_3H_7, 91, 110/30, —; NHC_4H_9, 83, 126—128/10, —; NH-*трет*-C_4H_9, 94, 100/25, —; $NHCH_2CH{=}CH_2$, 77, 98—100/5, —; NHC_6H_{11}, 88, —, 63; NCH_2CH_2 (цикл), 90, 91—93/12, —; $NHC_6H_4C_2H_5$-*o*, 79, —, 81—82; NHC_6H_3-2-CH_3-4-Cl, 81, —, 88—89; NHC_6H_3-2-CH_3-5-Cl, 77, —, 84—85; $N(C_6H_5)_2$, 69, —, 83—84; $NHC_6H_4COCH_3$-*n*, 81, —, 153—154. Сообщение XXI см. РЖХим, 1957, 63581. А. Берлин

18022. Синтез и исследование органических фтористых соединений. XXIII. Получение ароматических фторированных сложных эфиров, как местных анестетиков. Ола, Павлат, Ола, Герр (Synthesis and investigation of organic fluorine compounds. XXIII. Preparation of aromatic fluorinated esters as local anesthetics. Oláh George A., Pavláth Attila E., Oláh Judith A., Herr Francis), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 879—881 (англ.)

В поисках новых местно анестетич. средств синтезированы в-ва типа $FC_6H_4COOCH_2CH_2NR_2$ (I а — в) (здесь и далее а орто-, б мета- и в пара-изомер) и $FC_6H_4CH_2COONR_2$ (II). Наиболее интересны β-пиперидиноэтиловые эфиры, обладающие высокой активностью и слабым раздражающим действием. Из $FC_6H_4CH_2Br$ (III)

через $FC_6H_4CH_2CN$ (IV) получено $FC_6H_4CH_2COOH$ (V). Сложные эфиры синтезированы взаимодействием хлорангидридов V или фторбензойных к-т на аминоспирты в C_6H_6. К р-ру 0,4 моля фтортолуола в 60 *мл* C_6H_6 за 4 часа при освещении УФ-лучами и кипячении прибавляли 0,35 моля Br_2; выделены следующие III (указан изомер, выход в %, т. кип. в °С): **а**, 71, 195—202; **б**, 75, 196—200; **в**, 82, 195—202. К р-ру 10 *г* NaCN в 15 *мл* воды за 3 часа прибавляли р-р 0,2 моля III в 40 *мл* спирта, после чего смесь кипятили 4 часа; выделены следующие IV (обозначения те же): **а**, 85, 230—235; **б**, 82, 229—230; **в**, 90, 228—230. Смесь 0,2 моля IV и 90 *г* водн. H_2SO_4 (3 : 2) нагревали до начала кипения и по окончании р-ции кипятили еще 2—3 мин., получены следующие V (указан изомер, выход в %, т. пл. в °С (из хлф.), т. кип. хлорангидрида в °С): **а**, 82, 59, 203—204; **б**, 87, 38, 201—202; **в**, 79, 85, 202—204. Синтезированы следующие хлоргидраты I (указан изомер, R, выход в %, т. пл. в °С): **а**, CH_3, 83, 92; **а**, C_2H_5, 77, 102; **а**, $R_2 = C_5H_{10}$, 70, 104; **а**, $R_2 = (C_2H_4)_2O$, 76, 102; **б**, CH_3, 69, 111; **б**, C_2H_5, 72, 98; **б**, $R_2 = C_5H_{10}$, 70, 100; **б**, $R_2 = (C_2H_4)_2O$, 80, 90; **в**, CH_3, 74, 107; **в**, C_2H_5, 76, 126; **в** $R_2 = C_5H_{10}$, 71, 98; **в** $R_2 = (C_2H_4)_2O$, 81, 90; получены следующие II (те же показатели): **а**, CH_3, 69, 108; **а**, C_2H_5, 70, 101; **а**, $R_2 = C_5H_{10}$, 83, 110; **б**, CH_3, 76, 62; **б** C_2H_5, 80, 67; **б** $R_2 = C_5H_{10}$, 68, 106; **в**, CH_3, 73, 103; **в**, C_2H_5, 89, 71; **в** $R_2 = NC_5H_{10}$, 83, 100. А. Берлин

18023. Метилдиарилкарбинолы, фторированные в метильной группе, и близкие соединения. Бергман, Мозес, Ниман, Коэн, Калушинер, Рейтер (Methyl-fluorinated methyldiarylcarbinols and related compounds. Bergmann Ernst D., Moses P., Neeman M., Cohen S., Kaluszyner A., Reuter S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 15, 4174—4178 (англ.)

В поисках биологически активных в-в синтезированы $(n\text{-}RC_6H_4)_2C(OH)R'$ (I R = H, $R' = CHF_2$; II R = Cl, $R' = CHF_2$; III R = Br, $R' = CHF_2$; IV R = Cl, $R' = CHFCl$; V R = H, $R' = CF_2Cl$; VI R = H, $R' = CFCl_2$; VII R = Cl, $R' = CH_2F$; VIII R = Cl, $R' = CF_2Cl$; IX R = Cl, $R' = CFCl_2$). I—VII получены из соответствующих ArMgBr или ArMgJ и этиловых эфиров (ЭЭ) замещ. уксусных к-т, а VIII и IX — через ω,ω-дифтор-ω,*n*-дихлорацетофенон (X) и ω-фтор-ω,ω,*n*-трихлорацетофенон (XI). Строение VII доказано превращением в 1,1-ди-(*n*-хлорфенил)-2-фторэтилен (XII) и окислением XII в 4,4′-дихлорбензофенон, а также восстановлением VII (красный P и J_2 в лед. CH_3COOH, 30 мин., кипячение) в 1,1-ди-(*n*-хлорфенил)-этан (XIII). Из ω-фтор-*n*-хлорацетофенона (XIV), X и XI получены соответственно карбинолы $n\text{-}ClC_6H_4CH(OH)CR_2R'$ (XV R = H, R′ = F; XVI R = F, R′ = Cl; XVII R = Cl, R′ = F), превращенные в 2-фтор-XIII (XVIII), 2,2-дифтор-2-хлор-XIII (XIX) и 2-фтор-2,2-дихлор-XIII (XX) и далее — в 1,1-ди-(*n*-хлорфенил)-этилен (XXI), 2,2-дифтор-XXI (XXII) и 2-фтор-2-хлор-XXI (XXIII). Рассмотрены данные УФ- и ИК-спектров полученных в-в. К р-ру 0,1 моля ArMgX в эфире прибавлено при 0° 0,04—0,05 моля ЭЭ галоидзамещ. уксусной к-ты; после обычной обработки и очистки хроматографированием на Al_2O_3 выделены следующие карбинолы (перечислены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С (из петр. эф.), *nD* и в скобках т-ра в °С): **I**, 48, 120/0,16, —, 1,5620 (15); **II**, 27, 140/0,03, —, 1,5783 (15); **III**, 25, 150/0,01, —, 1,6030 (15); **IV**, —, 140—144/0,15, —, 1,4763 (21); **V**, 56, 130—160/8, 78—79, —, ацетат, т. пл. 82—83° (из CH_3OH); **VI**, 52, 140—145/2, —, 1,5821 (30), d^{30} 1,342, ацетат, т. пл. 78—79°; **VII**, 58, 173—176/2, 75—76, —. Одновременно с **VII** образовался 4,4′-дихлордезоксибензоин, т. пл. 113—114°. Из $n\text{-}CH_3OC_6H_4MgBr$ и $CHF_2COOC_2H_5$ в этих условиях получен сразу 1,1-ди-(*n*-метоксифенил)-2,2-дифторэтилен, т. кип. 123—125/0,001 *мм*, т. пл. 54,5—55,5°. К р-ру $n\text{-}ClC_6H_4MgBr$ (из 144 *г* $n\text{-}ClC_6H_4Br$ и 18 *г* Mg в 300 *мл* эфира) за 90 мин. при 10—15° прибавлен р-р 32,6 *г* $CF_2ClCOOH$ (XXIV) в 70 *мл* эфира, получен X, выход 63%, т. кип. 211—213°/760 *мм*, $n^{30}D$ 1,5241, d^{30} 1,445. Аналогично, из $n\text{-}ClC_6H_4MgBr$ и $CFCl_2COOH$ (XXV) синтезирован XI, выход 38%, т. кип. 245—250°/760 *мм*, $n^{30}D$ 1,5522, d^{30} 1,450. К кипящему р-ру $n\text{-}ClC_6H_4MgBr$ (из 15,5 *г* $n\text{-}ClC_6H_4Br$ и 1,9 *г* Mg в эфире) за 15 мин. прибавлен эфирный р-р 16 *г* X или 10 *г* XI; получены следующие карбинолы (обозначения, как для I—VII): **VIII**, 24, 175—178/2, —, 1,5750 (22) (d^{22} 1,548); **IX**, 60, 190—195/2, 79—80, —. При обработке 1 *г* **VII** 20 *г* конц. H_2SO_4 (12 час., 20°) образуется **XII**, выход 53%, т. пл. 79—80° (из CH_3OH). К 250 *г* $AlCl_3$ и 80 *г* CH_2FCOCl в 1,3 *л* CH_2ClCH_2Cl при 0° прибавлена за 20 мин. смесь 90 *г* C_6H_5Cl и 75 *мл* CH_2ClCH_2Cl, выход **XIV** 52%, т. кип. 115—119°/8 *мм*, т. пл. 54—55° (из водн. сп.). К эфирному р-ру 1,5 *г* $LiAlH_4$ при 0° прибавлен эфирный р-р 12 *г* **XIV**, **X** или **XI**; получены следующие карбинолы (обозначения те же): **XV**, 90, 124—134/8, —, 1,5398 (29); **XVI**, 80, 115—120/10, —, 1,5144 (28); **XVII**, 87, 120—125/2, —, 1,5430 (30). Смесь 10—20 *мл* конц. H_2SO_4 и 1,5—4 *мл* 20%-ного олеума прибавлена при 0° к р-ру 2—5 *г* **XV—XVII** в 2—5 *г* C_6H_5Cl, выделены следующие диарилэтаны [перечислены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С (из CH_3OH)]: **XVIII**, 32, 155—165/2, 54—55; **XIX**, 85, 160—165/2, 54—55; **XX**, 57, 180—185/2, 78—79. При кипячении 1 час. с 1 н. KOH в CH_3OH **XVIII—XX** дали соответственно следующие диарилэтилены (обозначения те же): **XXI**, —, —, 84—85; **XXII**, 79, 165—169/2, —, $n^{30}D$ 1,5732; **XXIII**, 85, 165—166/3, —, $n^{28}D$ 1,6059. Смесь 31,8 *г* $CH_2FCOOC_2H_5$, 53,6 *г* SO_2Cl_2, 150 *мл* CCl_4 и 0,1 *г* $(C_6H_5COO)_2$ кипятили до потери 30 *г* веса, выделен $CHFClCOOC_2H_5$, выход 30%, т. кип. 128—130°, $n^{20}D$ 1,3913. Из **XXIV** и **XXV** получены ЭЭ **XXIV**, т. кип. 96—97,5°, $n^{30}D$ 1,3525, d^{30} 1,247, и ЭЭ **XXV**, т. кип. 130—132°, $n^{30}D$ 1,4002, d^{30} 1,307.

А. Берлин

18024. Синергисты ДДТ. Синтез и свойства некоторых 2,2-дифтор-1,1-диарилэтанолов и 2-фтор-1,1-диарилэтиленов. Борнстейн, Блум, Пратт (DDT synergists. The synthesis and properties of some 2,2-difluoro-1,1-diarylethanols and 2-fluoro-1,1-diarylethenes. Bornstein Joseph, Blum Murray S., Pratt John J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1210—1213 (англ.)

С целью изыскания новых инсектицидов и в-в, являющихся синергистами ДДТ, синтезированы некоторые $(n\text{-}RC_6H_4)_2C(OH)CHF_2$ (**Iа — г**) (здесь и далее **а** R = H, **б** R = F, **в** R = Cl, **г** R = Br), превращенные в соответствующие $(n\text{-}RC_6H_4)_2CHCHF_2$ (**IIа — г**) и далее — в $(n\text{-}RC_6H_4)_2C{=}CHF$ (**IIIа — г**). Наиболее активными инсектицидами оказались **IIв — г**. Сильными синергистами ДДТ являются **Iв — г**, их ацетаты и **IIв — г**. К р-ру ArMgBr (из 0,44 *г/атома* Mg) в 100 *мл* эфира за 1 час при 0° прибавлен р-р 0,16 моля $CHF_2COOC_2H_5$ в равном объеме эфира; через 2 часа при 0° и 15 час. при 20° после обычной обработки получены следующие I (перечислены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD* и в скобках т-ра в °С, т. пл. ацетата в °С и в скобках р-ритель): **Iа**, 64, 110—111/0,15, 1,5593 (25), 51—52 (CH_3OH); **Iб**, 43, 99—100/0,05, 1,5276 (24), — (т. кип. 80°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5158); **Iв**, 53, 130—136/0,2, 1,5780 (20), 86—86,8 (петр. эф.); **Iг**, 40, 153—164/0,17 (т. пл. 54,5—56°), 1,6039 (26,5), 80—80,5 (водн. CH_3OH). Смесь 8—10 *г* **Iа—г**, 3,5 *г* красного P, 1,27 *г* J_2, 50 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* воды кипятили 10 дней; выделены следующие II (перечислены выход %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С и в скобках р-ритель): **IIа**, 91, 85/15, 38,5—39,5 (сп.); **IIб**, 90, 79—80/1,5 ($n^{24}D$ 1,5179), —; **IIв**, 90, 110—118/0,08, 37,5—38,5 (водн. CH_3OH); **IIг**, 89, —,

42—42,8 (CH_3OH). При кипячении (2,5 часа) 2,2 *г* IIа—г с 60 *мл* 2%-ного спирт. р-ра KOH образуются следующие III (обозначения те же): **IIIа**, 91, 77/0,05 ($n^{24}D$ 1,5872), —; **IIIб**, 93, 81—82/1 ($n^{24,5}D$ 1,5481), 32—33 (CH_3OH); **IIIв**, 85, —, 78—79,5 (CH_3OH); **IIIг**, 85, —, 84,2—85,2 (CH_3OH). Строение **IIIа** доказано окислением CrO_3 в лед. CH_3COOH (3 часа, кипячение) в бензофенон. Все т-ры плавления исправлены.

А. Берлин

18025. Реакции перфторнитрилов. II. Синтезы 2,4,6-*трис*-(перфторалкил)-1,3,5-триазинов. Рейлли, Браун (Reactions of the perfluoronitriles. II. Syntheses of 2,4,6-*tris*-(perfluoroalkyl)-1,3,5-triazines. Reilly William L., Brown Henry C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 698—700 (англ.)

Описано получение RC=NC(R)=NC(R)=N (I), где R = CF_3, C_2F_5, C_3F_7, циклизацией перфторнитрилов, под давлением с выходом 45—60% или конденсацией RC(=NH)NH_2 (II), где R = C_2F_5 и C_3F_7, без давления с отщеплением NH_3, 55 *г* CF_3CN нагревают 16 час. при 300° (начальное давл. 70 *ат*, конечное 42 *ат*), получено 14 *г* I (R = CF_3), т. кип. 95—96°, $n^{25}D$ 1,3161, d^{25} 1,593. После нагревания (120 час. 300°) 65 *г* C_2F_5CN получено 38 *г* I (R = C_2F_5), т. кип. 121—122°, $n^{26}D$ 1,3131, d^{25} 1,651. Из 195 *г* C_3F_7CN (350°, 114 час., 132 *ат* и 16 час. 400°) получено 15 *г* I (R = C_3F_7), т. кип. 164,5—165°, $n^{25}D$ 1,3095, d^{25} 1,716. 55 *г* II (R = C_2F_5) нагревают 3 часа при 125°, выход I (R = C_2F_5) 35%. Из (R = C_3F_7) (150°, 4 часа) выход I (R = C_3F_7) 64%. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 8043.

С. Иоффе

18026. Синтез органических соединений с мечеными атомами. Ван Ши-чжэнь (標記有機化合物的制略. 王世眞), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1957, № 10, 9—16 (кит.)

Обзор. Библ. 40 назв.

18027. Синтез органических соединений, меченных C^{14}. Чжэн До-кай (C^{14}化合物的制備. 鄭多楷), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, № 8, 375—377; № 9, 417—420 (кит.)

Обзор. Библ. 32 назв.

18028. Простой метод синтеза бензола C_6^{14} и стирола C_8^{14}. Пиша, Баре (Une méthode simple de synthèse du benzene $^{14}C_6$ et du styrolene $^{14}C_8$. Pichat L., Baret C.), Tetrahedron (Internat J. Organ. Chem.), 1957, 1, № 3, 269 (франц.)

С целью получения бензола-C_6^{14} (I) и стирола-C_8^{14} (II) изучена возможность циклич. полимеризации C_2H_2 в присутствии $(C_6H_5)_3PNi(CO)_2$ (III) (получение см. Reppe W., Schweckendiek W. J., Liebigs Ann. Chem., 1949, 560, 104). Тримеризация C_2H_2 проходит при давл. > 2 *кг/см²*. 14,3 ммоля C_2H_2, 0,8 *мл* CH_3CN и 30 *мг* III нагревают (80°, 24 часа) в толстостенной трубке (150 *мм*/10 *мм*), помещенной в автоклаве с твердым CO_2 для создания равновесного давления, перегоняют в вакууме, хроматографируют на целите 545 с 30%-ным нонилфталатом в парообразном состоянии при 75°. CH_3CN адсорбируется через 45 мин., затем I через 16 мин. и II через 18 час., при вымывании H_2 (16 *мл/мин*) выход I 74%, II 10%. Радиоактивность I ~ 100 *мкюри/ммоль*.

Т. Шаткина

18029 Д. Исследование в ряду бицикло-[1,2,2]-гептана. Хорлин А. Я. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

См. также разделы *Промышленный органический синтез* **и** *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Соединения: алифатич. 17155, 17231, 17759, 18981, 19093, 19461; алициклич. 16782, 17314, 17755, 17785, 18986, 19088, 19089; ароматич. 16778—16781, 16783, 17212, 18937, 18938, 18991, 19158; гетероциклич. 16785, 17341, 17757, 17760, 17761, 17763, 17764, 17772, 17787; 17789, 18978; 18998—19007, 19086; элементорганич. 16777, 17332, 18990, 19087, 19094, 19096; с мечеными атомами 17774; 6933Бх

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

18030. Синтезы D- и L-α-O-метилглицерина. Голдстейн, Гамильтон, Смит (Synthesis of D- and of L-α-O-methylglycerol. Goldstein Irwin J., Hamilton J. K., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1190—1193 (англ.)

Разработаны способы синтеза D-α-метилглицерина (I) и L-α-метилглицерина (II). Способы синтеза (I): 1. Кипячением 5 *г* 6-метил-D-галактопиранозы с HCl-CH_3OH получено 3 *г* 6-метил-α-D-галактопиранозида (III), т. пл. 137—138° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}$ *D* + 165° (*c* 1; вода). Окислением III HJO_4 получен диальдегид, n^{25} *D* 1,4615, $[\alpha]^{21}$ *D* + 143° (*c* 1; сп.), при гидрировании которого со скелетным Ni образовался D′-метокси-D-метоксиметилдиэтиленгликоль (IV), т. кип. 124—130°/0,002 *мм* (т-ра бани), n^{22} *D* 1,4455, $[\alpha]^{20}$ *D* — 12° (*c* 1,2; вода); *бис*-*n*-нитробензоат IV, т. пл. 98—102° (из сп.), $[\alpha]^{27}$ *D* — 19° (*c* 1; хлф.). Гидролизом IV H_2SO_4 получен I, т. кип. 95°/0,006 *мм*, n^{25} *D* 1,4424, $[\alpha]^{21}$ *D* + 5,9° (*c* 1,7; сп.); *бис*-*n*-нитробензоат I, т. пл. 82—84°, $[\alpha]^{25}$ *D* — 45,2° (*c* 1; хлф.). 2. Диальдегид, образовавшийся при окислении HJO_4 α-D-метилглюкопиранозида, при дальнейшем окислении бромом дал D′-метокси-D-оксиметилдигликолевую к-ту (V). Ag-соль V с CH_3J образовала диметиловый эфир V, т. кип. 143—148°/3 *мм* (т-ра бани), n^{30} *D* 1,4315, $[\alpha]^{29}$ *D* + 46,4° (*c* 1; сп.). Из последнего с NH_3-CH_3OH получен диамид V, т. пл. 169,5—170,5° (из сп.). Восстановлением диметилового эфира $LiAlH_4$ с последующим ацетилированием получен диацетат IV, $[\alpha]^{27}$ *D* — 18° (*c* 5; сп.), омыляемый спирт. р-ром KOH в IV. IV гидролизовали в I кипячением со смолой Amberlite IR 120. Способы синтеза II: 1. Диальдегид, полученный окислением HJO_4 β-1,6-ангидроглюкопиранозы, гидрированием со скелетным Ni превратили в L′-окси-D-метилендиэтиленгликоль (VI), т. кип. 102—110°/0,001 *мм* (т-ра бани), n^{22} *D* 1,4685, $[\alpha]^{23}$ *D* + 12,6° (*c* 1,3; сп.); *бис*-*n*-толуолсульфонат VI, т. пл. 86—87° (из ацетона-сп.), $[\alpha]^{23}$ *D* — 0,7° (*c* 21; хлф.). Метилированием VI получили L′-окси-D-метилендиметилэтиленгликоль (VII), т. кип. 95—100°/3 *мм* (т-ра бани), n^{24} *D* 1,4265, $[\alpha]^{25}$ *D* + 4° (*c* 1,6; сп.). Гидролизом VII H_2SO_4 в водн. спирте получен II, $[\alpha]^{26}$ *D* — 5,3° (*c* 1,7; сп.); *бис*-*n*-нитробензоат II, т. пл. 82—84° (из ацетона-сп.), $[\alpha]^{27}$*D* + 44,8° (*c* 1,2; хлф.). 2. Окислением -6-(трифенил)- метил-α-D-метилглюкопиранозида получен D-метокси-D-6-(трифенил)-метилоксиметилдигликолевый альдегид, $[\alpha]^{25}$ *D* + 30,3° (*c* 1; сп.). При восстановлении последнего $NaBH_4$ получен соответствующий диэтиленгликоль (VIII), n^{23} *D* 1,5640 $[\alpha]^{23}$ *D* — 12,7° (*c* 1,4; сп.). Диметиловый эфир VIII (n^{24} *D* 1,5542) при действии 0,57 н. р-ра HCl в эфире на холоду образовал смесь II и L-3,4-диметилэритрита, из которой хроматографически на целлюлозе выделили II. 3. Гидролиз 1,2-изопропилиден-L-3-метилглицерина дал II (Baer E., Fischer H. O. J., J. Biol. Chem., 1939, 128, 463, 475), охарактеризованный в виде *бис*-*n*-нитробензоата.

В. Гуревич

18031. Взаимодействие ненасыщенных углеводов с окисью углерода и водородом. I. Разветвленный углевод из 3,4,6-триацетил-D-галакталя. Розентал, Рид (The reaction of unsaturated corbohydra-

tes with carbon monoxide and hydrogen. I. Branched-chain corbohydrate from 3,4,6-tri-O-acetyl-D-galactal. Rosenthal A., Read D.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 788—794 (англ.)

Применением оксо-синтеза к 3,4,6-триацетил-D-галакталю (I) получен разветвленный C_7-углевод (II). Р-р 0,039 моля I, 0,058 моля ортомуравьиного эфира и 0,6 *г* $Co_2(CO)_8$ в 35 *мл* C_6H_6 нагревали в автоклаве 4 часа при 130—140° с CO и H_2 (по ~100 *ати* при 22°, начальное давление). После отделения Co получили 14 *г* сиропа, из которого хроматографией на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6-сп.) выделили II. II дезацетилировали CH_3ONa (2 часа, ~20°, затем при 0°) и получили в-во $C_7H_{14}O_5$ (III), т. пл. 158,5—159,5°, $[\alpha]^{21}D$ +37,6° (*c* 1,3; вода); тетрабензоат III, т. пл. 106—107° (испр.), $[\alpha]^{22}D$ +43,5° (*c* 1; хлф.); тетра-*n*-нитробензоат III, т. пл. 205—206° (испр.; из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —8,7° (*c* 1; хлф.). На основании изучения кинетики окисления $NaJO_4$ для III предложено строение (*A*), подтвержденное данными ядерного парамагнитного резонанса. Приведен ИК-спектр III.

А. Юркевич

18032. Сахариновые кислоты с четырьмя углеродными атомами, полученные щелочной деградацией 3-метил-L-глицеротетрулозы и 4-метил-D-треозы. Ричардс (Four-carbon saccharinic acids from the alkaline degradation of 3-O-methyl-L-glycerotetrulose and 4-O-methyl-D-threose. Richards G. N.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3222—3227 (англ.)

При гидролизе 30,5 *г* 3-метил-1 : 2-4 : 5-диизопропилиден-D-фруктозы в 200 *мл* 80%-ной CH_3COOH (25°, 6 час.) выделена 3-метил-1 : 2-изопропилиденфруктоза (I), выход 72,5%, бесцветный сироп, $[\alpha]^{22}$ *D* — 126° (*c* 5,0; сп.); диацетат I, т. пл. 97—98° (из этилацетата + петр. эф.), $[\alpha]^{21}$ *D* — 119° (*c* 1,0; сп.). При окислении 5,25 *г* I в 100 *мл* воды 5,3 *г* $NaJO_4$ (~20°, 1 час) I расщепляется по связи $C_{(4)} — C_{(5)}$, выделено 5,1 *г* диальдегида (II); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон II, т. пл. 183—185°. Восстановлением II $LiAlH_4$ с последующим гидролизом получена 3-метил-L-глицеротетрулоза (III), сироп, $[\alpha]^{19}$ *D* — 17,7° (*c* 5,0; вода); озазон III, т. пл. 157—158° (из водн. сп.). Взаимодействием III с 0,04 н. р-ром $Ca(OH)_2$ (~20°, ~2 суток) получили смесь Ca-солей. Хроматографией на бумаге показано наличие α-γ-диоксимасляной (IV), молочной (V) и муравьиной к-т. IV охарактеризована в виде анилида и соли бруцина, V в виде 4-бромфенацилового эфира. Из 6-метил-α, β-D-галактофуранозида окислением $NaJO_4$ также получен диальдегид (VI), $[\alpha]^{19}$ *D* + 4° (*c* 1,0; сп.); из 10,0 *г* VI с 100 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 при перегонке с водяным паром выделена 4-метил-D-треоза (VII), $[\alpha]^{18}$ *D* + 3° (*c* 2,0; вода); озазон VII, т. пл. 121—124° (из сп.). При действии $Ca(OH)_2$ на VII (25°, 2 суток) образуется α, β-диокси-α-метилпропионовая к-та (VIII), т. пл. 194—195° (из сп.), $[\alpha]^{18}$ *D* — 26° (*c* 1,0; вода), VIII идентифицирована в виде соли бруцина. Механизм сахариновых перегруппировок III и VII аналогичен предположенному ранее для 3-метил-D-фруктозы (РЖХим, 1954, 41229).

Н. Сидорова

18033. Образование 2,7-ангидро-β-D-*манно*-гептулозы при действии кислоты на D-*манно*-гептулозу и щелочи на фенил-α-D-*манно*-гептулопиранозид, а также получение 1,6-ангидро-β-D-*манно*-пиранозы из D-маннозы в кислых растворах. Зиссис, Стюарт, Рихтмайер (The formation of 2,7-anhydro-β-D-*manno*-heptulopyranose by the action of acid on D-*manno*-heptulose and of alkali on phenyl α-D-*manno*-heptulopyranoside; also 1,6-anhydro-β-D-*manno*-pyranose from D-mannose in acid solution. Zissis Emmanuel, Stewart Laura C., Richtmyer Nelson K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2593—2597 (англ.)

Нагреванием D-*манно*-гептулозы (I) при 90° с 0,2 н. H_2SO_4 получена 2,7-ангидро-β-D-*манно*-гептулопираноза (II), выход 7,2%, т. пл. 159—160° (из сп.), $[\alpha]^{20}$ *D* — 80,4° (*c* 2,0; вода). Строение II доказано окислением: поглощается 2,1 моля $NaJO_4$, образуется 0,98 моля HCOOH и 4-D-*глицеро*-2-оксиметил-1,3-диоксалан-2,4-*цис*-дикарбоксальдегид, идентифицированный в виде *бис*-2,5-дихлорфенилгидразона. Ацетилированием I в $(CH_3CO)_2O + C_5H_5N$ получен 1,3,4,5,7-пентаацетат-α-D-*манно*-гептулопиранозы (III), выход 51,5%. Строение доказано получением его бромида с выходом 90%, наличие OH-группы показоно ИК-спектрами. Ранее (Montgomery E. M., Hudson C. S., J. Amer. Chem. Soc. 1939, 61, 1654) приписывали III строение гексаацетата. Из реакционной смеси выделен также гексаацетат α-D-*манно*-гептулопиранозы (IV), выход 27,2%, т. пл. 86—89° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}$ *D* + 41,5° (*c* 1,0; хлф.); циклич. строение IV доказано УФ-спектром по отсутствию кето-группы. Разработаны условия перехода от III к IV с выходом 79%, от I к III с выходом 65,5%, от I к IV с выходом 83,6%. Нагреванием IV с фенолом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты получен пентаацетат фенил-D-*манно*-гептулопиранозида (V), выход 70,5%, т. пл. 103—104°, $[\alpha]^{20}$ *D* + 35,9° (*c* 1; хлф.). Омылением V CH_3ONa в CH_3OH получен свободный глюкозид (VI), выход 87%, т. пл. 181—183° (из сп.), $[\alpha]^{20}$ *D* + 89,6° (*c* 0,6; вода). Кипячением VI с 1 н. KOH получен II, выход 8,4%. Получены также тетрабензоат II, $[\alpha]^{20}$ *D* — 67° (*c* 1,5; хлф.), и тетратолуолсульфонат II, т. пл. 145—147°, $[\alpha]^{20}$ *D* + 29,4° (*c* 1,2; хлф.). Конденсацией II с ацетоном в присутствии безводн. $CuSO_4$ получено 3,4-изопропилиденовое производное II, т. пл. 106—107° (из ацетона-пентана), $[\alpha]^{20}$ *D* — 21,8° (*c* 2; вода); 3,4-структура приписана по аналогии с 2,3-изопропилиден-1,6-ангидро-β-D-маннопиранозой (VII). Действием 0,2 н. HCl на D-маннозу доказано образование 1,6-ангидро-β-D-маннопиранозы, выход 0,7%, выделена в виде VII, выход 0,54%.

Г. Зарубинский

18034. Ангидросахара. V. 2,3-Ангидро-β-D-метилрибометилозид. Чжан Пан, Лю Юй-тин. VI. 2,3-ангидро-α-D-метилликсометилозид. Чжан Пан, Фан И-мэй (内醚糖的研究. V.2,3-内 醚-5-去羟-β-*D*-核糖甲基戕. 張滂, 劉育亭. VI. 2,3-内 醚-5-去羟-α-D-來蘇糖甲基戕. 張滂, 方一梅), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 3, 169—174; 175—178 (кит.; рез. англ.)

V. Смесь α- и β-D-метилксилофуранозидов обработали *n*-толуолсульфохлоридом в C_5H_5N (0°, затем 20°, 4 дня), фракционной кристаллизацией выделили 2,3,5-три-(*n*-толуолсульфо)-β-D-метилксилофуранозид (I), выход 45,1%, т. пл. 131—132° (из сп.), $[\alpha]^{24,5}$ *D* — 31,5° (*c* 1; хлф.). Аналогично из β-D-метилксилопиранозида получили 2,3,4-три-(*n*-толуолсульфо)-β-D-метилксилопиранозид, выход 81%, т. пл. 138—139°, $[\alpha]^{24}$ *D* — 37° (*c* 0,5; хлф.). I с NaJ в ацетоне (100°, 9 час.) образует 2,3-ди-(*n*-толуолсульфо)-5-дезокси-5-йод-β-D-метилксилофуранозид (II), выход 97%, т. пл. 105—106°, $[\alpha]^{23,5}$ *D* — 5° (*c* 1; хлф.). II восстанавливают в присутствии скелетного Ni в 2,3-ди-(*n*-толуолсульфо)-β-D-метилксилометилозид (III). III с CH_3ONa в $CHCl_3$ при 0° дает 2,3-ангидро-β-D-метилрибометилозид, выход 58%, т. кип. 46—48/1—2 *мм*, $[\alpha]^{24}$ *D* — 113,5° (*c* 0,52; хлф.), n^{25} *D* 1,4480.

VI. По методу, приведенному ранее (РЖХим, 1958, 14595), из смеси α- и β-D-метиларабофуранозидов полу-

чают 2,3,5-три-(*n*-толуолсульфо)-α-D-метиларабофуранозид, выход 39%, т. пл. 117,5—119° (из сп.), $[\alpha]^{18}D + 43{,}9°$ (*c* 1,09; хлф.), и далее 2,3-ди-(*n*-толуолсульфо)-5-дезокси-5-йод-α-D-метиларабофуранозид, выход 87%, т. пл. 122—123,5°, $[\alpha]^{18} D + 52{,}7°$ (*c* 1; хлф.). Гидрированием последнего получают 2,3-ди-(*n*-толуолсульфо)-α-D-метиларабометилозид, выход 75%, т. пл. 64—66° $[\alpha]^{16} D + 56{,}8°$ (*c* 1,03; хлф.). Далее кипячением с $CH_3ONa + CH_3OH$ получают 2,3-ангидро-α-D-метилликсометилозид, выход 64,6%, т. кип. 67°/19 *мм*, $[\alpha]^{20} D + 66{,}9°$ (*c* 1,069; хлф.), $n^{25}D$ 1,4330. Часть IV см. РЖХим, 1958, 14595.

Г. Челпанова

18035. **1-Бензоил-α-D-талопираноза. Вуд, Флетчер** (1-O-benzoyl-α-D-talopyranose. Wood Harry B., Jr, Fletcher Hewitt G., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3234—3236 (англ.)

Действием р-ра надбензойной к-ты в CH_2Cl_2 на р-р D-галакталя и C_6H_5COOH в диоксан-ацетоне при + 5° получена 1-бензоил-α-D-талопираноза (I-α), выход 13%, т. пл. 165—166° (из этилацетата или ацетона), $[\alpha]^{20} D + 72{,}4°$ (*c* 0,5; вода). I-α идентифицирована в виде 2,3,4,6-тетраацетильного производного, независимо полученного также действием C_6H_5COOAg на 2,3,4,6-тетраацетил-D-талозилбромид. Омылением I в 1,3 н. $(CH_3O)_2Ba$ получена D-талоза, выход 64%. Предположено, что монобензоил-D-талоза, полученная Pigman W. W., Isbell H. S. (J. Research. Natl. Bur. Standards, 1937, 19, 189), является не ортокислотой, а имеет строение I-β. Г. Зарубинский

18036. **Синтез 2-O-β-D-ксилопиранозил-L-арабинозы. Аспиналл, Ферьер** (The synthesis of 2-O-β-D-xylopyranosyl-L-arabinose. Aspinall G. O., Ferrier R. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 25, 819 (англ.)

2-O-β-D-ксилопиранозил-L-арабиноза (I), [α] *D* 53,7 → → 33,2°, выделена из продуктов частичного кислотного гидролиза гемицеллюлоз ячменной шелухи и травы альфа. β-Связь подтверждена вычислением [α] *D* по правилам Хэдсона и синтезом по схеме: из 2,3,4-триацетил-α-D-ксилопиранозилбромида с 3 : 4-изопропилиден-β-L-бензиларабопиранозидом получают 3 : 4-изопропилиден-2-(2,3,4-триацетил-β-D- ксилопиранозил)- β-L-бензиларабопиранозид, дезацетилируют с CH_3ONa, гидрируют с $Pd/CaCO_3$, гидролизуют к-той. Хроматографически выделяют I в виде тригидрата, идентичного с изолированным из природных продуктов. В. Зеленкова

18037. **Попытка синтезов двух фосфонатов гексоз. Хоскин** (The attempted synthesis of two hexose phosphonate esters. Hoskin F. C. G.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 581—583 (англ.)

При взаимодействии эквимолярных кол-в фенола и CH_3POCl_2 выделен фенилметилфосфонилхлорид (I), выход 49%, т. кип. 67—69°/0,01 *мм*, $n^{27}D$ 1,5234. Гидролизом I льдом с последующей экстракцией эфиром и обработкой Ag_2O получен фенилметилфосфонат серебра (II), выход 82%, т. пл. 221°. Взаимодействием 10 *г* II с 10 *г* ацетобромглюкозы получен фенилметилфосфонат тетраацетилглюкозы (III), выход 39%, т. пл. 89—93° (из эф. + сп.), [α]*D* —7,5° (*c* 0,4; водн. сп.). Гидрированием II с PtO_2 получен метилфосфонат тетраацетилглюкозы (IV), выход 87%, т. пл. 152° (из абс. сп.), [α]*D* —4,7° (*c* 0,4; вода). Аналогично получены изопропилметилфосфонат (V), т. кип. 80°/0,008 *мм*, $n^{25}D$ 1,4232; Ag-соль V, т. пл. 210—220° (разл.); изопропилметилфосфонат тетраацетилглюкозы (VI), выход 60%, т. пл. 77—79° (из эф. + петр. эф.), [α]*D* —4,2° (*c* 3,1; водн. сп.). Перевести IV и VI в фосфонаты глюкозы посредством дезацетилирования не удалось. Н. Сидорова

18038. **Фотохимические реакции в ряду производных *o*-нитробензилиденполиолов XV. Диастереоизомеризация фотохимическим путем ди-*o*-нитробензилиденацеталей глюкозы, маннозы и галактозы. Тэнэсеску, И., Костаке К.,** Хим. ж. Акад. PHP, 1956, 1, № 1, 61—72

Получены ди-(*o*-нитробензилиден)-(предположительно 1,2; 4,6)-ацетали α-D-глюкозы (I), т. пл. 125°, $[\alpha]^{20}D$ +21,0° (хлф.), β-D-глюкозы (II), т. пл. 100—102°, $[\alpha]^{20}D$ +30° (хлф.), α-D-галактозы, т. пл. 135°, $[\alpha]^{20}D$ +30,5° (хлф.), β-D-галактозы, т. пл. 110°, $[\alpha]^{20}D$ +25°, хлф.), маннозы, $[\alpha]^{20}D$ +27° (хлф.) (все из *изо*-$C_5H_{11}OH$); I при нагревании переходит в смесь I и II. Все в-ва при облучении солнечным светом несколько дней в среде $CHCl_3$ превращаются в один и тот же недеятельный изомер (III), т. пл. 145° (из изо-$C_5H_{11}OH$). Для доказательства строения III подвергался восстановлению и гидролизу $TiCl_3$ в *изо*-$C_5H_{11}OH$ с добавкой CH_3COOH; при этом идентифицирована галактоза в виде 2,4-динитрофенилгидразона и метилфенилгидразона (последний отвечает рацемич. галактозе). Предполагается, что при облучении имеет место фотохим. диастереоизомеризация ди-(*o*-нитробензилиден)-ацеталей; строение исходных ацеталей и III подлежит дополнительному изучению. Описаны 2,4-динитрофенилгидразоны глюкозы, т. пл. 118°; маннозы, т. пл. 162—163°; галактозы, т. пл. 168—172° (все из сп.). Предыдущее сообщение см. Bull. Soc. chim. France, 1940, 7, 84. В. Векслер

18039. **Синтез хлоргидрата D-аллозамина. Джинлоз** (The synthesis of D-allosamine hydrochloride. Jeanloz Roger W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2591—2592 (англ.)

Синтезирован хлоргидрат D-аллозамина (I — соль) из 2-ацетамино-2-дезокси-4; 6-бензилиден-3-метансульфо-α-D-метилглюкопиранозида (II) за счет вальденовского обращения при отщеплении метансульфогруппы, по схеме: 2-ацетамино-2-дезокси-4 : 6-бензилиден-α-D-метилглюкопиранозид → II, т. пл. 213—214° (из ацетона), $[\alpha]^{24} D + 42 \pm 1°$ (*c* 1,33; хлф.) → 2-ацетамино-2-дезокси-4 : 6-бензилиден-α-D-метилаллопиранозид (III), т. пл. 214—215° (из ацетона-пентана), $[\alpha]^{24} D + 64 \pm 2°$ (*c* 0,95; хлф.) (кипячением II с $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в метилцеллосольве 40 час., выход 66%, одновременно получается 14% производного глюкозы и 10% неизмененного II) → → 2-ацетамино-2-дезокси-α-D-метилаллопиранозид (IV), т. пл. 155—156° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{23} D + 92 \pm 1°$ (*c* 1,25; CH_3OH) → I, сироп, $[\alpha]^{25} D + 29 \pm 2°$ (*c* 1,35; вода). Из I получены: 2-ацетамино-2-дезокси-β-D-аллоза, т. пл. 205—207° (нагрев с 190°) (из сп.-ацетона-эф.), $[\alpha]^{24} D - 57° \to \to 48 \pm 2°$ (16 час.) (*c* 0,51; вода), и 2-дезокси-2-(2′-оксинафтилиденамино)-D-аллоза, т. пл. 199—200° (разл.; выше 185°), $[\alpha]^{25}_{5461} - 80 \pm 5°$ (*c* 0,17; CH_3OH). При окислении I нингидрином в пиридине получается D-рибоза. Выделены также 3-ацетат III, т. пл. 213—214°, $[\alpha]^{25}D + 17 \pm 3°$ (*c* 0,71; хлф.), и 3,4,6-триацетат IV, т. пл. 107—109° (из ацетона-эф.-пентана), $[\alpha]^{24} D + 68 \pm 1°$ (*c* 2,21; хлф.).

В. Векслер

18040. **Синтез монометилпроизводных галактозы и их электрофорез на бумаге. Боувенг, Линдберг** (Synthesis and paper electrophoresis of the galactose monomethyl ethers. Bouveng Hans, Lindberg Bengt), Indian Pulp and Paper, 1957, 12, № 1, 25—28 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 57585.

18041. **Миграция ацила в структуре D-галактозы. Вулфром, Томпсон, Инатомэ** (Acyl migration in the D-galactose structure. Wolfrom M. L., Thompson A., Inatome M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3868—3871 (англ.)

При обработке 2,3,4-триацетил-1 : 6-ангидро-β-D-галактозы (I) $TiCl_4$, затем $(CH_3COO)_2Hg$ (II), кроме ранее полученного (РЖХим, 1956, 43258) тетраацетата галактозы — изомера A (III), т. пл. 140—140,5°, выделен изомер Б (IV), т. пл. 140—141,5° (из эф.), понижается от примеси

III, $[\alpha]^{32}$ *D* 25,5° (*c* 2,94; хлф.). Рентгеновские спектры III и IV различны, оба изомера не реагируют с $(C_6H_5)_3CCl$. III превращается в IV в присутствии 0,001 н. NaOH и в присутствии амберлита IR-4B. III и IV при ацетилировании превращаются в пентаацетат β-D-галактопиранозы. Из III и IV с $CH_3J + Ag_2O$ образуется 1,2,4,6-тетраацетил-3-метил-β-D-галактоза, т. пл. 119—120° (из сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* + 41° (*c* 3; хлф.), которая при дезацетилировании с CH_3ONa дает 3-метил-α-D-галактозу. Из III получена тетраацетил-*n*-толуолсульфо-β-D-галактопираноза (V), т. пл. 154—155° (из ацетона-эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{25}$ *D* + 43° (*c* 3; хлф.), которая не реагирует с NaJ (100°, 48 час. в ацетонилацетоне), в то время как тетраацетил-6-*n*-толуолсульфо-β-D-глюкопираноза в этих условиях образует *n*-толуолсульфокислый натрий с выходом 88%. IV не образует сульфопроизводное. Из V действием 30%-ного р-ра HBr в CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$, затем с $CH_3OH + Ag_2CO_3$ получают триацетил-*n*-толуолсульфо-β-D-метилгалактопиранозид, т. пл. 129—130°, $[\alpha]^{25}$ *D* + 24° (*c* 3; хлф.). V не идентичен с обоими известными изомерами тетраацетил-6-*n*-толуолсульфо-β-D-галактозы (Ohle, Thiel, Ber., 1933, 66, 525). Сняты рентгеновские спектры всех полученных в-в. III синтезирован также из 2,3,4-триацетил-α-D-галактопиранозилхлорида и CH_3COOH в присутствии II. На основании полученных данных делается вывод о миграции одной из ацетильных групп в исходном I к $C_{(6)}$ при переходе к III и IV. Положение свободной OH-группы в III и IV ($C_{(2)}$, $C_{(3)}$ или $C_{(4)}$) не определено.

В. Зеленкова

18042. Структура 5-альдо-1 : 2-изопропилиден-D-*ксило*-пентофуранозы. Шаффер, Исбелл (Structure of 5-aldo-1,2,-O-isopropylidene-D-*xylo*-pentofuranose. Schaffer Robert, Isbell Horace S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3864-3866 (англ.)

Димер 5-альдо-1 : 2-изопропилиден-D-*ксило*-пентофуранозы, названный ранее (РЖХим, 1957, 30742) 1 : 2-изопропилиден-D-*ксило*-диальдопентофуранозой, является 5 : 5′,3′ : 5-циклич. ацеталем *бис*-(5-альдо-1 : 2-изопропилиден)-D-*ксило*-пентофуранозы (I), который из C_6H_6 кристаллизуется без воды. Получены производные I : 5′-ацетильное (II), содержит ~1,5 моля CCl_4, т. пл. 96—98°, затвердевает при 102°, снова плавится при 175—176°; из сп.-воды, 1 : 2 т. пл. 175—176°, $[\alpha]^{25}D$ +37,8° (*c* 0,7; сп.); 5′-ацетил-3-метансульфо-I, т. пл. 92—93,5° (из CCl_4; разл.), $[\alpha]^{20}D$ +35° (*c* 0,4; CCl_4); ИК-спектр II не содержит полосы CO-группы, 3,5′-диацетил (III) содержит 0,5 мол. спирта, т. пл. 113,5—115° (из сп.; разл.), $[\alpha]^{20}D$ +44,2° (*c* 2; сп.), из CCl_4, т. пл. 122—125°, содержит ~0,5 моля р-рителя. Гидрогенолиз III с Pd-чернью и «S—Pd-чернью» (ср. Kindler и др., Lieb. Ann. 1949, 565, 51) не происходит. Полупериод гидролиза одной ацетильной группы в III (0,05 н. HCl, 80°) полчаса, второй — 3,5—4 часа (приводится график) II и III не реагируют с фенилгидразином.

В. Зеленкова

18043. Производные фурана. XVII. Конденсация D-галактозы с ацетоуксусным эфиром. Гарсия-Гонсалес, Лопес-Апарисьо, Ортис-Риссо (Derivados del furano. XVII. Condensación de la D-galactosa con el éster acetilacético. Garciá González F., López Aparicio F. J., Ortiz Risso), Ann. Real. soc. esp. fís. y quim., 1957, **B53**, № 4, 303—306 (исп.; рез. англ.)

Показано, что р-ция D-галактозы (I) с ацетоуксусным эфиром (II) ведет к образованию этил-2-(D-ликсотетраоксибутил)-5-метил-4-фуроата (III), что подтверждено рядом последующих превращений. Нагреванием 40 *г* I в 40 *мл* спирта с 40 *мл* II и 20 *г* $ZnCl_2$ получен III, выход 12,8 *г*, т. пл. 99—100° (из ацетона). Окислением III насыщ. р-ром $NaJO_4$ получен этил-2-формил-5-метил-4-фуроат, т. пл. 58—60°, омылением которого получена 2-(D-ликсотетраоксибутил)-5-метил-4-фуранкарбоновая к-та (IV), т. пл. 132—134° (из CH_3COOH + петр. эф., 3 : 1). При окислении IV образуется 2-формил-5-метил-4-карбоновая к-та, т. пл. 172—174° (из воды). Нагревание IV с водой с последующей обработкой 0,1 н. HJO_4 приводит к образованию 1,4-ангидрида IV. Сообщение XVI см. РЖХим, 1956, 9782.

Л. Песин

18044. О фенилтриазолилпроизводных сахаров. Михель, Баум (Über Phenyl-triazolyl-zucker. Micheel Fritz, Baum Götz), Chem. Ber., 1957, **90**, № 8, 1595—1596 (нем.)

При р-ции 1-азидосахаров с фенилацетиленом (I) образуются 1-(фенилтриазолил)-сахара. Действием щелочи их нельзя превратить в ангидриды сахаров. При нагревании 1-азидо-2,3,4,6-тетраацетил-β D-глюкозы с 40%-ным неочищ. концентратом I получают 1-β-(4-фенил-1,2,3-триазолил)-2,3,4,5-тетраацетил-D-глюкозу (II), выход 59%, т. пл. 218° (из сп.), $[\alpha]^{20}$ *D* — 65.3° (*c* 0,95; хлф.). Р-р II в CH_3OH + 0,05 *г* Na оставляют на ~15 час., CH_3OH и метиловый эфир отгоняют в вакууме, остаток сиропа разбавляют водой, нейтрализуют CH_3COOH, получают 1-β-(4-фенил-1,2,3-триазолил)-D-глюкозу III, выход 80%, т. пл. 234°. Аналогично II синтезируют 1-β-(4-фенил-1,2,3-триазолил)-2,3,4,6-тетраацетил-D-галактозу, т. пл. 203°, $[\alpha]^{20}$ *D* — 41,2° (*c* 1; хлф.); 1-β-(4-фенил-1,2,3-триазолил)-D-галактоза, т. пл. 218°, $[\alpha]^{20}$ *D* + 25,0° (*c* 0,9; вода).

А. Лютенберг

18045. О фенолгликозидах. Сообщение 3. О расщепляемости различных салициламид-β-D-глюкозидов и -галактозидов эмульсином миндаля. Вагнер, Кюмштедт (Über die Spaltbarkeit verschiedener Salicylamid-β-D-glucoside und -galactoside durch Mandel-Emulsin. 3. Mitteilung «Über Phenolglykoside». Wagner Günther, Kühmstedt Hans), Arch. Pharmazie, 1957, **290/62**, № 4, 161—170 (нем.)

Количественное изучения расщепления эмульсином миндаля (I) β-D-глюкозида и -галактозида салициламида (II и III) и их замещ. по азоту: CH_3, *н*-C_3H_7, изо-C_3H_7, $(CH_3)_2$ (соответственно глюкозиды — IV—VII, галактозиды — VIII—XI) показало, что скорость расщепления падает по мере удлинения углеродной цепи заместителя и становится равной нулю в случае разветвления последней при конц-ии I, равной 1,43 *мг* на 1 *мл* 0,7% р-ра гликозида в фосфатном буфере. При повышении конц-ии I (до 50 *мг*) происходит расщепление также VI, VII, X и XI, но в 500 раз медленнее для VI по сравнению с II (приведены таблицы и графики). Трудность расщепления гликозидов N-замещ. амидов обусловлена пространственным расположением OH-групп у $C_{(2)}$, $C_{(3)}$, $C_{(4)}$ сахара, посредством которых осуществляется связь I с гликозидом, необходимая для того, чтобы р-ция гидролиза могла иметь место. Более трудное расщепление галактозидов (отношение скоростей расщепление II : III = 2 : 1, IV : VIII = 12 : 1) можно объяснить более близким расположением OH-группы у $C_{(4)}$ галактозы (чем у глюкозы) при наличии формы кресла пиранового цикла. Определение степени расщепления гликозидов проведено колориметрически по интенсивной окраске комплекса образующегося агликона с $FeCl_3$ (описана методика). Салицил-*н*-пропиламид получают по известному методу (Kispal, Ber., 1930, 63, 3190), т. пл. 59—60° (из эф.). Тетраацетаты гликозидов синтезируют из эквимолекулярных кол-в K-соли соответствующего салициламида и α-ацетобромсахара в водно-спирт. р-ре, омыляют CH_3ONa, в CH_3OH. Тетраацетат V, т. пл. 174,5—176° (из CH_3OH), $[\alpha]^{17}D$ —59,7° (*c* 7,732; хлф.); V — аморфный; тетраацетат VIII, выход 39%, аморфный, вращает влево, VIII, т. пл. 198—200° (из абс. CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ —23,8° (*c* 1,35; вода); тетраацетат X, выход 43%, аморфный, вращает влево, X, т. пл. 166—168° (из этилацетата), $[\alpha]^{16}D$ —23,7° (*c* 2,63; во-

да); тетраацетаты IX и XI получены недостаточно чистыми; тетраацетат XI, выход 30%, XI, т. пл. 195—197° (из этилацетата), $[\alpha]^{24}D$ —17° (*c* 3,41; вода). Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 74522. В. Зеленкова

18046. Синтез N-ацетилнейраминовой кислоты (лактаминовой кислоты, O-сиаловой кислоты). Корнфорт, Дейнс, Готшок (Synthesis of N-acetylneuraminic acid (lactaminic acid, O-sialic acid). Cornforth J. W., Daines M. E., Gottschalk A.), Proc. Chem. Soc., 1957, Jan., 25—26 (англ.)

Конденсацией N-ацетил-D-глюкозамина с оксалилуксусной к-той в водн. р-ре (2—3 дня, 20°, pH 10—11) синтезирована N-ацетилнейраминовая к-та (I) $OC(COOH)(OH)CH_2CHOHCH(NHCOCH_3)CHCHOHCHOHCH_2OH$. Невыясненными остаются конфигурации OH-групп в цикле. Сопоставление строения D-глюкозамина с неспособностью I к образованию лактона приводит к предположению, что по отношению к плоскости цикла вторичная OH-группа, ацетамидогруппа и триоксипропильная группа находятся в *цис*-положении друг к другу. Е. Алексеева

18047. Реакция D-глюкамина с ароматическими нитро- и галоидосоединениями. Фой, Фелдман (Reaction of D-glucamine with aromatic nitro and halogen compounds. Foye William O., Feldmann Edward G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 475—478 (англ.)

С целью получения N-арил-D-глюкаминов изучено взаимодействие D-глюкамина (I) с нитро- и галоидозамещ. C_6H_6. Кипячением I с *п*-нитрохлорбензолом в безводн. NC_5H_5 получен N-4-нитрофенил-D-глюкамин, выход 14,4%, т. пл. 155—158° (из CH_3OH). I с 2,4-динитрохлорбензолом при кипячении в абс. этаноле с безводн. ацетатом Na образовал N-2,4-динитрофенил-D-глюкамин, т. пл. 167—169° (из CH_3OH), выход 77%, в NC_5H_5 получен 2,4-динитроанилин. Первичные амины получены также при р-ции I в NC_5H_5 с 1,3,5-тринитробензолом (2,6-динитроанилин), с 2,4,6-тринитротолуолом (4-амино-2,6-динитротолуол и 2-амино-4,6-динитротолуол), с 3-нитро-4-хлорбензойной к-той (*п*-аминобензойная к-та и 3-нитро-4-аминобензойная к-та), с 3-нитро-4-хлорбензамидом (4-амино-3-нитробензамид), с *п*-динитробензолом (*п*-нитроанилин), с *п*-нитробензолсульфонамидом (сульфаниламид), с 2-хлор-5-нитробензолсульфонамидом (2-амино-5-нитробензолсульфонамид). При взаимодействии циклогексиламина с *м*-динитробензолом выделен *м*-нитроанилин. I с *м*-динитробензолом образует 3,3'-динитроазобензол и, частично, *м*-нитроанилин; с *м*-динитробензойной к-той выделена 3-амино-5-нитробензойная к-та. I с *п*-динитробензолом в спирте с ацетатом Na образовал *п*-нитроанилин и 4,4'-динитроазобензол. Образование первичных аминов происходит, возможно, вследствие расщепления пиридиниевых солей, а также в результате восстановления нитросоединений, что подтверждается выделением азосоединений. Л. Михайлова

18048. О реакциях D-глюкозамина. IV. Ацетогалоидные соединения D-глюкозамина. Михель, Камп, Петерсен (Über die Reaktionen des D-Glucosamins. IV. Die Acetohalogenverbindungen des D-Glucosamins. Micheel Fritz, Kamp Franz-Peter van de, Petersen Harro), Chem. Ber., 1957, 90, № 4, 521—526 (нем.)

Для р-ций N-ацилглюкозаминов с галоидоводородными к-тами предположено образование оксазолинов как промежуточных соединений; этим объясняется миграция RCO-групп от N при $C_{(2)}$ к O при $C_{(1)}$ и обратно. Ацетилированием N-ацетил-D-глюкозамина (I) CH_3COCl получен α-1-хлор-3,4,6-триацетил-N-ацетил-D-глюкозамин (II), т. пл. 126—127° (из эф.-хлф.), $[\alpha]^{20}D + 109{,}7°$ (*c* 1,0; хлф.). При действии следов HCl II превращается в хлоргидрат 1,3,4,6-тетраацетил-α-D-глюкозамина (III), т. пл. 180°, $[\alpha]^{20}D + 130°$ (*c* 1,0; вода). III образуется также при длительном стоянии влажного р-ра II в $CHCl_3$. При встряхивании р-ра II в абс. спирте с сухой Ag_2O он превращается в 3,4,6-триацетил-N-ацетил-β-этил-D-глюкозаминид, т. пл. 167° (из сп.-петр. эф.) (IV), $[\alpha]^{20}D - 25{,}0°$ (*c* 1; CH_3OH). IV получен также из I взаимодействием сначала с CH_3COBr, а затем с $Hg(CN)_2$ и спиртом в среде C_6H_6. Ацетилирование N-бензоил-D-глюкозамина $(CH_3CO)_2O$ в пиридине приводит к 1,3,4,6-тетраацетил-N-бензоил-α-D-глюкозамину (V), выход 69%, который может быть получен также бензоилированием бромгидрата 1,3,4,6-тетраацетил-α-D-глюкозамина C_6H_5COCl в пиридине. Из V при действии на него сначала р-ра HBr в CH_3COOH, а затем Ag_2CO_3 в абс. CH_3OH получают 3,4,6-триацетил-N-бензоил-β-метил-D-глюкозаминид, т. пл. 222° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 30°$ (хлф.). Действием на V HBr в лед. CH_3COOH и обработкой продукта абс. эфиром получают бромгидрат 2-фенил-4,5-(3,4,6-триацетил-D-глюкопирано)-Δ²-оксазолина (VI), т. пл. 110° (из этилацетата + эф.). $[\alpha]^{20}D +$ +37° (вода-пиридин, 1 : 1). Взаимодействием VI с влажным эфиром получен бромгидрат α-1-бензоил-3,4,6-триацетил-D-глюкозамина (VII), т. пл. 192° (разл.), $[\alpha]^{20}D + 125{,}2°$ (*c* 1,0; вода). При нагревании (~100°) VII с водн. р-ром CH_3COONa происходит миграция C_6H_5CO-группы от O при $C_{(1)}$ к N при $C_{(2)}$ и образуется 3,4,6-триацетил-N-бензоил-D-глюкозамин (VIII), т. пл. 165° (из этилацетата-эф.), $[\alpha]^{20}D + 72°$ (*c* 1,0; вода-пиридин, 1 : 1). Ацетилирование VIII приводит к V. Приведены кривые ИК-спектров II, III, VI и VII. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 26935. Г. Зарубинский

18049. Хлоргидрат 4-метил-D-глюкозамина (хлоргидрат 2-амино-2-дезокси-4-метил-D-глюкозы). Джинлоз, Гансер (4-O-methyl-D-glucosamine hydrochloride (2-amino-2-deoxy-4-O-methyl-D-glucose hydrochloride). Jeanloz Roger W., Gansser Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2583—2585 (англ.)

Синтезирован хлоргидрат 4-метил-D-глюкозамина (I — соль) по схеме: 2-ацетамино-2-дезокси-3-толуолсульфо-α-D-метилглюкопиранозид (II) → 2-ацетамино-2-дезокси-3,6-дитолуолсульфо-α-D-метилглюкопиранозид (III), сироп, $[\alpha]^{24}D + 62°$ (*c* 1,3; хлф.) → 2-ацетамино-2-дезокси-4-метил-3,6-дитолуолсульфо-α-D-метилглюкозид (IV), $[\alpha]^{24}D + 75°$ (*c* 1,1; хлф.), $[\alpha]^{26}D + 68°$ (*c* 2,09; хлф.) → 2-ацетамино-2-дезокси-4-метил-α-D-метилглюкопиранозид (V), т. пл. 232—233° (из CH_3OH + эф.), $[\alpha]^{22}D + 157°$ (*c* 1,16; CH_3OH) → I, сироп, $[\alpha]^{24}D + 90°$ (*c* 1,7; вода), $[\alpha]^{26}D + 108°$ (*c* 1,19; CH_3OH). Из I получены 2-ацетамино-2-дезокси-4-метил-α-D-глюкопираноза, т. пл. 211—215° (разл.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ +79° → 69° (24 часа, 22°) (*c* 1,02; вода) и 2-дезокси-2-(2'-оксинафтилиденамино)-4-метил-D-глюкопираноза, т. пл. 218—219° (разл.; из метилцеллосольва-CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{22}_{5461} + 305 \pm 10°$ (0,14; CH_3OH). Из II получен 2-ацетамино-2-дезокси-3-толуолсульфо-6-трифенилметил-α-D-метилглюкопиранозид (VI), $[\alpha]^{28}D + 42°$ (*c* 1,46; хлф.); переход от VI к I осуществить не удалось. Описаны получение V из 2-ацетамино-2-дезокси-4-метил-6-трифенилметил-α-D-метилпиранозида и обратное превращение, переход от V к IV и от V к 2-ацетамино-2-дезокси-3,4,6-триметил-α-D-метилглюкопиранозиду. Выделены также 4-ацетат III, т. пл. 142° (из ацетона-эф.-пентана), $[\alpha]^{21}D + 78°$ (*c* 0,96; хлф.), 3,6-диацетат V, сироп, $[\alpha]^{25}D + 79°$ (*c* 2,93; хлф.) и 4-ацетат VI, т. пл. 145—148° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{24}D + 75 \pm 3°$ (*c* 1,26; хлф.). $[\alpha]D$ определены с точностью ± 2°. В. Векслер

18050. N-*п*-толуолсульфоглюкозиламины и нитрозо-*п*-толуолсульфогидразоны сахаров. Хельферих, Шмидт, Нахтсхейм (N-Tosyl-glykosylamine und

Nitroso-tosyl-zuckerhydrazone. Helferich B., Schmidt K. H., Nachtsheim D.), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1-3, 182—191 (нем.)

Разработан метод синтеза N-*п*-толуолсульфопроизводных (N-TC) глюкозиламинов из α-ацетогалогеноз и Ag-соли *п*-толуолсульфамида (I-соль). α-Ацетобром-D-ксилозу и I перемешивали в среде абс. C_6H_6 в отсутствие света, органич. в-во извлекали последовательно эфиром, CH_3OH, осаждали водой. Получено 53,5% N-TC триацетил-D-ксилозиламина (II), т. пл. 205—208° (из CH_3OH). Аналогично получено N-TC тетрацетил-D-галактозиламина (III), т. пл. 156—157° (из сп.), $[\alpha]^{19}D + 30{,}7°$ (*с* 2,08; хлф.), N-TC тетраацетил-D-глюкозиламина (IV) и N-TC тетраацетил-D-маннозиламина (V), т. пл. 144—147° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 46{,}6°$ (*с* 1,93; хлф.). При наличии следов щелочи в I образование IV замедляется. Напротив, применение очищен. I дает вместо III аморфный *п*-толуолсульфоацетиминокислый эфир 3,4,6-триацетил-D-галактозы (VI), при ацетилировании которого получен 1-(или 2)-N-толуолсульфоацетиминокислый эфир 2,3,4,6-(или 1,3,4,6)-тетраацетил-D-галактозы (VII), т. пл. 108—110° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 45{,}7°$ (*с* 1,97; хлф.). Дезацетилированием VI и VII CH_3ONa-CH_3OH получены D-галактоза и N-тозилацетиминометиловый эфир, т. пл. 74—75°. Получение VI объясняется промежуточным образованием производного 1:2-ортоуксусного эфира, далее подвергающегося перегруппировке; этот же путь допускается для р-ций образования II — V. Изомер V получен из 2,3,4,6-тетраацетил-D-маннозиламина и *п*-толуолсульфохлорида, т. пл. 168—171° (из сп.), $[\alpha]^{20}D - 15{,}4°$ (*с* 1,75; хлф.). Дезацетилированием II ÷ IV CH_3ONa-CH_3OH получены соответственно N-TC D-ксилозиламина (VIII), т. пл. 177°, $[\alpha]^{19}D + 15{,}6°$ (*с* 0,96; вода) → + 27° (14 час.), N-TC D-галактозиламина, т. пл. 165—167° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 18{,}2°$ (*с* 1,0456; вода) → + 29,7° (24 часа), и N-TC D-глюкозиламина, т. пл. 195—197° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 6{,}9°$ (*с* 1,45; вода) → + 29,7° (2 дня). Для N-TC принимаются β-пиранозные ф-лы. При действии на II алкоголята Na в этаноле получена Na-соль N-TC D-ксилозиламина, $[\alpha]^{20}D - 19{,}6°$ (*с* 1,45; вода) → +4,9° (20 час.), которая с щавелевой к-той дает VIII. При действии на II р-ра NH_3-CH_3OH получается предположительно N-TC D-ксилозиламинацетамида, т. пл. 193—194° (из воды), $[\alpha]^{20}D - 16°$ (*с* 0,625; C_5H_5N). Показано, что при нитрозировании N-*п*-толуолсульфогидразонов сахаров посредством N_2O_3 получаются N-нитрозопроизводные — CH (— O —) — NH — N(NO) — $C_6H_4(CH_3)$N. Нитрозотолуолсульфогидразон D-глюкозы (IX), т. пл. 116—117° (разл.) (очистка промыванием CH_3OH), $[\alpha]^{20}D + 25{,}2°$ (*с* 2,19; CH_3OH); пентаацетат XI, т. пл. 159—160° (разл.; из хлф. + CH_3OH). $[\alpha]^{20}D + 25{,}9°$ (*с* 4,23; хлф.). Последний при восстановлении дает известный пентаацетат толуолсульфогидразона D-глюкозы, т. пл. 149—150° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D - 52{,}6°$ (*с* 3,23; хлф.) (в хлороформном р-ре неустойчив). Аналогично получены N-нитрозотолуолсульфогидразон D-галактозы, т. пл. 102—104° (разл.), $[\alpha]^{20}D + 26{,}7°$ (*с* 0,64; CH_3OH), и его пентаацетат, т. пл. 144—145° (разл.), $[\alpha]^{20}D + 38{,}7°$ (*с* 5,48; хлф.).

В. Векслер

18051. Перегруппировка Амадори в ряду алифатических N-глюкозидов. Михель, Фровейн (Die Amadori-Umlagerung aliphatischer N-Glykoside. Micheel Fritz, Frowein Armin), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1599—1605 (нем.)

Найдено, что трудно получаемые из алифатич. N-глюкозидов продукты перегруппировки Амадори (производные 1-дезокси-1-амино-D-фруктозы) (A) легко получаются из N-глюкозидов 4:6-бензилиден-D-глюкозы. В случае ароматич. N-глюкозидов перегруппировка проходит чрезвычайно легко даже в отсутствие H-ионов и не зависит от характера заместителей в бензольном ядре (ср. РЖХим, 1957, 48061). ИК-спектр 4:6-бензилиденовых производных A указывает на наличие карбонильной группы, что подтверждается образованием оксимов. Гидролиз и повторная конденсация приводят, вероятно, к 2:3-бензилиденовым производным. Легкость протекания перегруппировки объясняется наличием таутомерных равновесий и стабилизированием резонансной системы. К теплому р-ру 10 ммолей 4:6-бензилиден-D-глюкозы I в 10 *мл* абс. CH_3OH прибавляют р-р 10,5—11 ммолей амина в малом кол-ве CH_3OH, осадок отфильтровывают, промывают смесью эфира и петр. эфира (1:1) и перекристаллизовывают из *изо*-C_3H_7OH. Получены следующие N-глюкозиды I (перечисляются аглюкон, выход в %, т. пл., $[\alpha]^{23-24}D$ (*с* 1; C_5H_5N)): *п*-толуидин, 90, 142—143°, —89°, *о*-толуидин, 96, 125°, — 91,5°; *м*-толуидин, 99, 128°, —85°; *м*-анизидин, 94, 138°, —84°; *м*-аминобензойная к-та, 86, 137°, —85°; *п*-аминобензойная к-та, 85, 165°, —93°; *м*-нитроанилин, 70, 177—178°; пиперидин, 81, 122—123°, —59°; *н*-бутиламин, 99, 110°, —62°; 3-метоксипропиламин, 92, 110°, —70°; пропиламин, 92, 117—119°, —70°. Нагреванием N-арилглюкозидов I в диоксане (45 мин. 90°) получены 4:6-бензилиденовые производные A (перечисляются заместитель у $C_{(1)}$, т. пл. в °C, $[\alpha]^{23-24}D$ (*с* 1; C_5H_5N)): 4-метилфениламино-(II) 152, —80° (оксим, т. пл. 162°); 2-метоксифениламино-, 151—152, —92°; 3-карбоксифениламино-,147, —95°; пиперидино-, 130, —57°; 3-метилфениламино-, 147—148, —84°; 3-метоксифениламино-, 142, —94°; N-алкилглюкозиды I нагревают в абс. CH_3OH с безводн. щавелевой к-той, образуются оксалаты 4:6-бензилиденовых производных A (перечисляются заместитель у $C_{(1)}$, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$ (*с* 1; C_5H_5N-вода, 1:1)): пропиламино-, 170, —80°; *н*-бутиламино-, 164 (разл.), —73°; 3-метоксипропиламино-, 172, —72,5°. Из оксалатов с эквимолярным кол-вом NaOH получают свободные основания: пропиламино-, т. пл. 106—108°, $[\alpha]^{24}D$ —100°; *н*-бутиламино-, т. пл. 106°, $[\alpha]^{23}D$ —75°. Гидролизом оксалатов 0,1 н. HCl (к-той) в атмосфере N_2 при 100° получают оксалаты A: пропиламино-, т. пл. 138° $[\alpha]^{23}D$ —40°; 3-метоксипропиламино-, т. пл. 124° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —36,5°; 3-метилфениламино, т. пл. 110° (разл.) 1-дезокси-1-(4-метилфениламино)-2,3-бензилиден-D-фруктозу получают из 5,4 *г* II с бензальдегидом в присутствии 5 *г* $ZnCl_2$, выход 80%, т. пл. 198° (из ацетона-CH_3OH, 2:1).

Л. Михайлова

18052. Действие оснований на метансульфонильные эфиры редуцирующих сахаров. Смит (The action of base on methanesulphonyl esters of reducing sugars. Smith D. C. C.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2690—2697 (англ.)

Изучено взаимодействие CH_3ONa с 4-формил-2-метансульфонил-D-арабинозой (I), а также NaOH с гидратом 3,5-безилиден-4-формил-2-метансульфонилальдегидо-D-арабинозы (II), 1,4,6-триацетил-3-метансульфонил-2-метил-α-D-глюкозой (III), 3-метансульфонил-D-ксилозой (IV),4,6-бензилиден-3-метансульфонил-D-глюкозой (V) и 3-метансульфонил-D-глюкозой (VI). Изучена кинетика этих р-ций. Из I образуется β-D-метилрибопиранозид (VII) и смесь аномерных (α,β)-D-метиларабофуранозидов (VIII). Предположено, что промежуточным продуктом р-ции является 1,2-ангидро-D-рибопираноза, которая при действии CH_3O^- образует метилглюкозиды, главным образом β-формы. Образование VIII объясняется последовательно протекающими р-циями образования 2,3-ангидро-D-рибозы, присоединением CH_3O^- к $C_{(1)}$ в α- и β-положениях и миграцией окисного кольца в положение 1,2 с последующим его раскрытием. Щел. гидролиз II, III, IV, V протекает по ранее предложенной схеме (РЖХим, 1955, 40210). Так

из III при действии NaOH образуется формиат и в-во, ИК-спектр которого указывает на наличие енола и которое, вероятно, является загрязненным 5-метоксипент-4-ен-1,2,3-триолом. Из 10 *г* VI кипячением с 2%-ным HCl-CH_3OH (20 час.), последующим взаимодействием с C_6H_5CHO в присутствии $ZnCl_2$ и метилированием CH_3J-Ag_2O получили 4,6-бензилиден-3-метансульфонил-2-метил-β-D-метилглюкопиранозид (IX), выход 3,4 *г*, т. пл. 109—110° (из этилацетата-бзн.), $[\alpha]^{20}D$ —66° (*с* 1,7; хлф.), наряду с 4,6,бензилиден-3-метансульфонил-α-D-метилглюкопиранозидом (X), выход 2,7 *г*, т. пл. 146—147° (из хлф.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +94,4° (*с* 1,0; хлф.). Из VI получен также 4,6-бензилиден-3-метансульфонил-β-D-метилглюкопиранозид (XI), т. пл. 187—188° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ — 52,5° (*с* 2,9; хлф.). Метилированием 1,85 *г* X получен 4,6-бензилиден-3-метансульфонил-2-метил-α-D-метилглюкопиранозид (XII), выход 1,26 *г*, т. пл. 163—164° (из этилацетата-бзн.), $[\alpha]^{20}D$ + 71,8° (*с* 2,1; хлф.). Ацетилированием 2,9 *г* IX в смеси $(CH_3CO)_2O$-CH_3COOH с 2% конц. H_2SO_4 получили III, выход 0,6 *г*, т. пл. 114—115°, $[\alpha]^{20}D$ + 104,2° (*с* 1,6; хлф.). Из 38 *г* 1,2,5,6-ди изопропилиден-3-метансульфонил-D-глюкозы гидролизом в водн. CH_3COOH, затем окислением $NaJO_4$ (pH 5,0) и восстановлением $NaBH_4$ получена 1,2-изопропилиден-3-метансульфонил-α-D-ксилофураноза (XIII), выход 22,4 *г*, т. пл. 81—83°, $[\alpha]^{18}D$ — 26,1° (*с* 3,0; хлф.). Гидролизом 21,9 *г* XIII 1 н. H_2SO_4 получена IV, выход 13 *г*, т. пл. 140—141°, $[\alpha]^{24}D$ + 37,6° → + 19,6° (114 мин.; *с* 3,7; вода). При действии 1 н. NaOH на IV выделен D-(—)-βγ-диоксимасляный альдегид (XIV), $[\alpha]^{20}D$ — 64° (*с* 1,2; вода). Обнаружены также неидентифицированные в-ва, возможно, продукты альдольного уплотнения XIV. Конденсацией VI с C_6H_5CHO в присутствии $ZnCl_2$ получен V, т. пл. 144—146° (из этилацетата-бзн.), $[\alpha]^{13}D$ + 32,8° (*с* 1,05; хлф.-CH_3OH, 1 : 1); аддукт V с $CHCl_3$, т. пл. 126—128°, $[\alpha]^{19}D$ + 27,1 (*с* 1,88; хлф.-CH_3OH, 1 : 1), а также дибензилиден-3-метансульфонил-D-глюкоза (XV), т. пл. 179—181°, $[\alpha]^{17}D$ + 84,2° (*с* 2,28; хлф.). Восстановлением XV $LiAlH_4$ получена дибензилиден-D-глюкоза, выход 0,09 *г*, т. пл. 162—163°, $[\alpha]^{18}D$ + 123° (*с* 0,64; хлф.). Окислением аддукта $CHCl_3$-V $NaJO_4$ синтезирован II, т. пл. 164—166°, $[\alpha]^{30}D$ — 4,2° (*с* 2,47; хлф.-CH_3OH, 1 : 1). Кипячением I с 4%-ным HCl-CH_3OH получили 2-метансульфонил-(α, β)-D-метиларабинопиранозид. Г. Зарубинский

18053. 2-ацетамидо-2-дезокси-D-галактит («N-ацетил-D галактозаминол»). Криммин (2-acetamido-2-deoxy-D-galactitol («N-acetyl-D-galactosaminol»). Crimmin W. R. C.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2838 (англ.)

При восстановлении $NaBH_4$ 2-ацетамидо-2-дезокси-α-D-галактопиранозы (I) получают 2-ацетамидо-2-дезоксигалактит (II), который характеризуют по продукту ацетилирования-2-ацетамидо-1,3,4,5,6-пентаацетил-2-дезокси-D-галактиту (III). Р-р 0,5 *г* $NaBH_4$ в 20 *мл* воды прибавляют при перемешивании к р-ру 0,8 *г* I в 15 *мл* воды (0°), оставляют 30 мин. (0°) и 2 часа при ~20°; избыток $NaBH_4$ разлагают 4 н. HCl, сгущают в вакууме, остаток растворяют в воде, пропускают через биодеминролит (карбонатная форма), сгущают, выделяют 400 *мг* II ($C_8H_{17}O_6N$), т. пл. 174—176° (из водн. ацетона, 1 : 1, с прибавлением петр. эф.), $[\alpha]D$ — 42° (*с* 0,353; вода). 80 *мг* II ацетилируют CH_3COONa + + $(CH_3CO)_2O$, получают 60 *мг* III, т. пл. 176—178°, $[\alpha]D$ + 15° (*с* 0,532; $CHCl_3$); 50 *мг* II с 6,5 *мл* 1 н. HCl нагревают в запаянной ампуле 5 час., получают хлоргидрат 2-амино-2-дезоксигалактита, сироп, $[\alpha]D$—9°, в воде; R_f соответствует R_f хлоргидрата 2-амино-2-дезоксигалактозы. К. Уткина

18054. Синтетические исследования производных глюкуроновой кислоты. I. Синтез β-D-арилглюкопиранозидуроновых кислот. Цукамото, Хамана, Като, Курода (グルクロン酸誘導體の合成研究. 第1報. Aryl-β-D-glucopyranosiduronic Acid の合成. 塚元久雄, 浜名政和, 加藤敬太郎, 黒田健), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 11, 1282—1287 (японск.; рез. англ.)

Кипячением 3,3 *г* лактона D-глюкопирануроновой к-ты (I — к-та) с 0,05 *г* Na в 60 *мл* CH_3OH получают метиловый эфир (МЭ) I, выход 79,5%. Аналогично получают этиловый эфир I, т. пл. 135—136°, $[\alpha]^{30}D$ +76,3° (*с* 0,970; сп.). Ацетилированием МЭ-I в ацетоне в присутствии $NaOCOCH_3$ (60°, 6 час.) получают МЭ тетраацетил-D-глюкопирануроновой к-ты (II — эфир). Выход II-α 12,6%, II-β 43,1%; в присутствии $ZnCl_2$ (15—20°, 30 час.) выход II-α 25,6%, II-β 27,2%; в присутствии пиридина (0°, 3 часа) выход II-α 37,2%, II-β 29,3%. Из II-β нагреванием в вакууме (15—20 *мм*) с фенолами получают МЭ арилтриацетил-β-D-глюкопиранозидуроновых к-т. 5 *г* II-β, 5 *г* β-нафтола, 0,03 *г* *п*-толуолсульфокислоты (130—140°, 15 мин., 140°, 15 мин.) дают 2-нафтилпроизводное, выход 55,7%, т. пл. 183—184,5°, $[\alpha]^{17}D$ — 34,9° (*с* 0,86; хлф.). Аналогично получают фенилпроизводное, выход 38,2%, т. пл. 117—119°, $[\alpha]^{17}D$ — 34,7° (*с* 1,01; хлф.); *м*-толилпроизводное (из *м*-крезола), выход 38,1%, т. пл. 127—130°, $[\alpha]^{17}D$ — 37,0° (*с* 0,81; хлф.); *п*-оксифенилпроизводное (из гидрохинона), выход 30%, т. пл. 168—171°, $[\alpha]^{17}D$ — 45,3° (*с* 1,06; хлф.). Полученные соединения омыляют CH_3ONa, $Ba(OH)_2$ или NH_3 в соответствующие арил-β-D-глюкопиранозидуроновые к-ты (перечисляются арил, т. пл. в°C, $[\alpha]D$): 2-нафтил-, 152—153 (разл.), —101° (*с* 1,37; сп.); фенил-, 160—161°, —84,3° (*с* 0,99; сп.); *м*-толил-, 226 (разл.), —87,8° (*с* 0,2; водн. сп.); *п*-оксифенил-, 227—229 (разл.) —88,2° (*с* 0,17; CH_3OH). Резюме авторов

18055. Восстановление продуктов окисления углеводов периодатом. IV. Гидрирование с палладием на угле диальдегидов из метилглюкозидов. Каддот, Даттон, Голдстейн, Льюис, Смит, Ван-Клив (Reduction of the products of periodate oxidation of carbohydrates. IV. Hydrogenation with palladium — charcoal of the dialdehydes from methyl glycosides. Cadotte J. E., Dutton G. G. S., Goldstein Irwin J., Lewis Bertha A., Smith F., Van Cleve J. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 691—695 (англ.)

Изучена р-ция гидрирования (Pd/C, давление) диальдегидов, полученных окислением метил-глюкозидов периодатом. При гидрировании D'-метокси-D-оксиметилдигликолевого альдегида (I) [из α-D-метилглюкопиранозида (α-II)] восстановлению преимущественно подвергается одна альдегидная группа с образованием 2-D'-метокси-6-оксиметил-1 : 4-диоксан-3-ола (CH_2OH-$CHOCH(OCH_3)CHOHOCH_2$)(III), дающего с HCl-CH_3OH два изомерных метилацеталя. Строение III доказано окислением бромом с образованием монокарбоновой к-ты, дающей при гидролизе глицерин (IV) и глиоксиловую к-ту. Та же серия р-ций была проведена с L'-метокси-D-оксиметилдигликолевым альдегидом из (β-II). D'-метоксидигликолевый альдегид, полученный окислением β-L-метиларабинопиранозида, L'-метокси-L-метилдигликолевый альдегид из α-L-метилрамнопиранозида и D'-метокси-D-метоксиметилдигликолевый альдегид из 6-метил-α-D-метилгалактопиранозида не подвергаются гидрированию с Pd/C. Р-р I (из 5 *г* α-II) в 100 *мл* абс. спирта гидрируют с 2 *г* Pd/C (20°, 60 *ат*, 15 час.); фильтрат упаривают в вакууме, выход III 2,56 *г*, т. кип. 120—140° (т-ра бани)/0,005 *мм*, $n^{20}D$ 1,4688, $[\alpha]^{28}D$ +128° (*с* 2; сп.); + 118° (*с* 2; вода). 1,155 *г* III выдерживали

45 дней (20°) с 25 *мл* 1%-ного р-ра HCl в CH_3OH ($[\alpha]^{23} D + 134° \rightarrow 58°$) и хроматографией продукт р-ции разделили на два изомерных метилацеталя: а) $n^{27} D$ 1,4482, $[\alpha]^{25} D + 179°$ (*c* 2; CH_3OH); б) т. пл. 110°, $[\alpha]^{25} D + 39°$ (*c* 0,5; CH_3OH); при гидролизе образуют IV. Обработка III бензилфенилгидразином дает *бис*-бензилфенилгидразон глиоксаля. Восстановление III $NaBH_4$ и скелетным Ni дает D′-метоксиоксиметилдиэтиленгликоль. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 66211.

Е. Алексеева

18056. Окисление N-глюкозидов перйодатом. IX. Окисление производных анилина перйодатом. 2. Танабэ (N-Glycoside の過沃度酸々化に就いて. 第9報. Aniline 類の過沃度酸々化に就いて. その 2. 田邊弘也), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 2, 161—165 (японск.; рез. англ.)

В условиях общего определения α-гликоля, когда кол-во HJO_4 (I) достаточно, конц-ия анилина (II) в р-ре 10^{-3} *M*, т-ра обычная, II поглощает за критич. время (КВ) 3 моля I. При постоянном соотношении II и I кол-во I, поглощаемое за определенный период времени после КВ, невелико и выше определенной конц-ии не зависит от нее. В-вами, восстанавливающими I после КВ, являются трудно растворимые в воде продукты первичного окисления. Выделены и идентифицированы следующие продукты окисления II при высоких конц-иях: 2,5-дианилино-*n*-бензохинонимин, 2,5-дианилино-N-фенил-*n*-бензохинонимин, 2,5-дианилино-N-фенил-*n*-бензохинондиимин и 2-амино-5-анилино-N-фенил-*n*-бензохинон. HJO_3 в этих условиях не реагирует с II и поэтому предполагается, что I является так называемым вторичным окислителем для II. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 11410.

Г. Челпанова

18057. Строение аминосахара, полученного из стрептотрицина и стрептолина В. Тамелен, Дайер, Картер, Пирс, Даниэлс (Structure of the aminosugar derived from sterptothricin and streptolin B. Tamelen Eugene E., van, Dyer John R., Carter Herbert E., Pierce Jack V., Daniels Edward E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4817—4818 (англ.)

При гидролизе антибиотиков стрептотрицина и стрептолина В наряду со CO_2, NH_3, L-β-лизином и стрептолидином выделены два сахара (I) и (II). I идентифицирован как 2-амино-2-дезокси-α, D-гулоза; хлоргидрат I, т. пл. 152—162° (разл.). $[\alpha]^{21}D$ +5,6° (5 мин.) → —18,7° (4 часа; *c* 2,9; вода). II — 1,6 ангидро-2-амино-2-дезоксигулопираноза, хлоргидрат II в виде моногидрата, т. пл. 235—245°, $[\alpha]^{25}D$ +44,8° (безводн.; *c* 3,5; вода). Нагревание чистых I и II с разб HCl-к-той приводит к образованию смеси I и II.

А. Юркевич

18058. Формазановая реакция сахарозы, окисленной йодной кислотой. Мештер, Моцар (Formazan reaction of sucrose oxidized with periodic acid. Mester L., Moczar E.), Chemistry and Industry, 1957, № 24, 764—765 (англ.)

Для сахарозы, окисленной HJO_4, на основании образования бисфенилгидразона предположено строение с 1 : 6-ацетальной связью в глюкозном остатке и 1 : 4 ацетальной связью в фруктозном остатке. Ранее предложенная (РЖХим, 1957, 23317) для оксисахарозы структура отвергается.

В. Зеленкова

18059. Строение камеди «чагуаль». I. Состав камеди и выделение 2-O-(D-глюкопиранозидуроновой кислоты)-D-ксилозы. Гамильтон, Спристерсбак, Смит (The structure of chagual gum. I. Composition of the gum and isolation of 2-O-(D-glucopyranosiduronic acid)-D-xylose. Hamilton J. K., Spriestersbach D. R., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 79, № 2, 443—446 (англ.)

Различные виды рода *Puya* (*P. chilensis*, *P. lanuginosa*, *P. lanata*, Ю. Америка), пораженные личинками насекомого *Kastnia elegans*, выделяют камедь (К), очищаемую многократным переосаждением спиртом из водн. р-ра, $[\alpha]^{23} D - 30°$ (*c* 0,6; 1н. NaOH); pH 4,5 (*c* 1; вода). Р-р 1 *г* К в 100 *мл* воды фильтруют через катионит, упаривают, выливают в 6 объемов спирта, выход чагуаловой к-ты 0,9 *г*, $[\alpha]^{21} D$ —31° (*c* 2,2; вода), эквивалентный вес 1030 (прямое титрование 0,1 н. NaOH), 690 (обратное титрование). При гидролизе К (1 н. H_2SO_4; кипячение) обнаружены: 7% арабинозы, 31% ксилозы, 36% галактозы и 27% 2-O-(D-глюкопиранозидуроновой к-ты)-D-ксилозы (I), аморфна, $[\alpha]^{23} D + 95°$ (*c* 2; вода). При обработке I сначала в мягких условиях 1%-ным р-ром HCl в CH_3OH, затем эфир. р-ром CH_2N_2 образуется метил 2-O-(метил-D-глюкопиранозидуронат)-D-ксилопиранозид (II), $[\alpha]^{22} D + 98,5°$ (*c* 3,9; CH_3OH); из него действием NH_3 в CH_3OH получен амид, $[\alpha]^{22} D + 95°$ (*c* 3,7; CH_3OH). Метилированием I $(CH_3)_2SO_4$, затем $CH_3J + Ag_2O$ получен метил 2-O-(метил-2,3,4-три-метил-D-глюкопиранозидуронат) 3,4-диметил-D-ксилопиранозид, т. кип. 175—180°/0,01 *мм*, $n^{24} D$ 1,4638, $[\alpha]^{22} D + 105°$ (*c* 4; CH_3OH). Высокое положительное вращение указывает на α-тип связи в I. Ацетилированием II получен продукт, описанный ранее (РЖХим, 1958, 13405).

Е. Алексеева

18060. Синтез новых душистых веществ ряда 1,1-диметилокталина. Олофф (Synthese neuer Riechstoffe der 1,1-Dimethyl-octalin-Reihe. Ohloff Günther), Parfüm. und Kosmetik., 1957, 38, № 8, 431—433 (нем.)

Обзор литературных данных и результатов исследований автора по синтезу аддуктов (АД) мирцена (I) с $CH_2{=}C(CH_3)CHO$ (II), $CH_3CH{=}CHCHO$ (III) и $CH_2{=}C(CH_3)_2COOH$ (IV), а также циклизации АД I с II—IV. По данным автора 1,1,7-триметилокталилалкилкетон и эфир 1,1,7-триметилокталилкарбоновой-7 к-ты и высокомолекулярного спирта изо-строения обладают запахом цибетта и амбры. Описан возможный механизм циклизации АД I с II—IV и некоторые данные о зависимости запаха производных 1,1,7-триметилокталина от их строения. Библ. 14 назв.

С. Кустова

18061. Исследования в ряду терпенов. XXIX. Ароматизация геминальных алкилциклогексадиенов, катализируемая натрием. Синтез 5-метил-5-этилциклогексадиена-1,3. Пайнс, Эшинази (Study in the terpene series. XXIX. Sodium-catalyzed aromatization of geminal alkylcyclohexadienes. Synthesis of 5-methyl-5-ethyl-1,3-cyclehexadiene. Pines Herman, Eschinazi H. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5950—5953 (англ.)

Геминальные алкилциклогексадиены при кипячении с натрийбензилнатриевым катализатором (РЖХим, 1957, 30760) ароматизируются с отщеплением алкильного заместителя. 1,1-диметил-3-метиленциклогексен-3 обратимо изомеризуется в смесь 1,1,3 триметилциклогексадиена-2,4 (I) и 1,1,3-триметилциклогексадиена-3,5 (II), которая в дальнейшем превращается в *м*-ксилол (III) за 24 часа. При аналогичном превращении *n*-ментадиенов в *n*-цимол промежуточно образующиеся α- и β-феландрены не были выделены. Более быстрая ароматизация фелландренов сравнительно с I и II обусловлена большей легкостью отщепления гидридиона сравнительно с метилионом, в связи с меньшей стабильностью последнего. В тех же условиях α-пиронен превращается в 1,2,3-триметилбензол, а 5-метил-5-этилциклогексадиен-1,3 (IV) в смесь этилбензола (92%) и толуола (8%), от-

куда следует, что ион CH_3^- в 12 раз устойчивее иона $C_2H_5^-$. По мнению авторов, меньшая устойчивость $C_2H_5^-$ обусловлена индуктивным эффектом CH_3 группы. В то же время радикал C_2H_5 устойчивее радикала CH_3, так как при пиролизе 1,5-диметил-5-этилциклогексадиена-1,3, протекающему по радикальному механизму, образуется 4 *мол-экв* III на 1 *моль-экв* *м*-этилтолуола (см. сообщение XXVIII РЖХим, 1957, 54483). IV синтезирован следующим образом: действием CH_3MgBr на 4-метил-4-формилциклогексен получают 1-(1-метилциклогексенил-3)-этанол, выход 73%, т. кип. 90—91°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4852, который при дегидрировании над CuO при 350° дает 1-метил-3-циклогексенилкетон, выход 93%, т. кип. 82—84°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4685. Восстанавливая кетон по Кижнеру получают 4-метил-4-этилциклогексен, выход 83%, т. кип. 151—151,5°/755 *мм*, $n^{20}D$ 1,4530, d_4^{20} 0,8165, который при действии Br_2 в CH_3COOH превращается в 1-метил-1-этил-3,4-дибромциклогексан, выход > 80%, т. кип. 118—120°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5274. При действии C_2H_5ONa на последний получают 3-этокси-5-метил-5-этил- и (или) 3-этокси-6-метил-6-этилциклогексен (V), выход 66%, т. кип. 97—98°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4563, и небольшое кол-во IV. Дегидратация V с $KHSO_4$ при 176—180° приводит к IV, выход 69%, т. кип. 144,5°, $n^{20}D$ 1,4658, d_4^{20} 0,8239. При гидрировании IV над PtO_2 образуется 1-метил-1-этилциклогексан.

В. Черкаев

18062. Новый метод синтеза эфиров полиенкарбоновых кислот. I. Сарычева И. К., Воробьева Г. А., Преображенский Н. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2653—2662

Осуществлен синтез эфиров полиенкарбоновых к-т, исходя из этиленовых или ацетиленовых спиртов и малонового эфира (I), через стадию образования карбэтоксиацетатов: $RR'C(C{\equiv}CH)(OH) + I \rightarrow RR'C(C{\equiv}CH)$-$OCOCH_2COOC_2H_5 \rightarrow RR'{=}CHCH{=}CHCOOC_2H_5$. При взаимодействии 2,3,6-триметил-(II) и 2,6-диметилоктен-2-ин-7-ола-6 (III) с I получены соответственно этиловые эфиры 2,3,6-триметил-(IV) и 2,6-диметилдекатриен-2,6,8-овой-10 к-ты (V). IV синтезирован также дегидратацией этилового эфира 6-окси-2,3,6-триметилдекадиен-2,8-овой-10 к-ты (VI), при этом наряду с IV образуется и этиловый эфир 2,3,6-триметилдекатриен-2,5,8-овой-10 к-ты (VII). Эфиры IV и VII были переведены соответственно в 2,3,6-триметилдекатриен-2,5,8-овую-10 (VIII) и 2,3,6-триметилдекатриен-2,6,8-овую 10 (IX) к-ты, а последние действием CH_3Li в псевдоироны (X, XI). При нагревании смеси 0,06 моля II и 0,21 моля I (180—185°, 55 час., атмосфера N_2) получают IV, выход 28,15%, т. кип. 112—113,5°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5013, d_4^{20} 0,9570. Аналогично получают V, выход 35,5%, т. кип. 113—113,5°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5016, d_4^{20} 0,9788. К кипящей смеси 0,157 моля $POCl_3$, 0,8 моля C_5H_5N и 40 *мл* C_6H_6 в течение 45 мин. в атмосфере N_2 приливают р-р 0,107 моля VI в 100 *мл* C_6H_6. Смесь кипятят 1 час и обрабатывают как обычно. При перегонке выделяют фракцию, состоящую в основном из VII, выход 34,03%, т. кип. 100—102°/0,4 *мм*, 112—115°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4925, d_4^{20} 0,9563, и фракцию, содержащую преимущественно IV, выход 40,36%, т. кип. 107—109°/0,4 *мм*, 118—120°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4996, d_4^{20} 0,9408. Аналогичные результаты получают и с PBr_3. 0,027 моля VII нагревают с 25,4 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH (2,5 часа, атмосфера N_2), получают неочищ. VIII, которую идентифицируют через S-бензилпсевдотиурониевую соль, т. пл. 151,5—152° (из сп.). В аналогичных условиях омыляют IV в IX; S-бензилпсевдотиурониевая соль, т. пл. 154—154,6° (из сп.). При обработке р-ра 0,013 моля VIII в 30 *мл* эфира 40 *мл* эфирного р-ра 0,045 моля $LiCH_3$ получают X, выход 56,1%, т. кип. 103—105°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4978, d_4^{20} 0,9200. В условиях предыдущего опыта IX переводят в XI, выход 57,2%, т. кип. 106—108°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5260, d_4^{20} 0,9093; 2,4- динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 148,5—150° (из сп.-этилацетата). (Из фильтрата при стоянии выпадает изомерный ДНФГ, т. пл. 121—122° (из сп.-этилацетата)). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров для IV, V, X, XI и их ДНФГ.

Г. Воробьева

18063. Синтез 2,3,6-триметилундекатриен-2,6,8-она-10 (псевдоирона). II. Сарычева И. К., Воробьева Г. А., Преображенский Н. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2662—2667

Осуществлен синтез 2,3,6-триметилундекатриен-2,6,8-она-10 (псевдоирона) (I) на основе использования эфиров ацетоуксусной к-ты по схеме: 1-бром-2,3-диметилбутен-2 (II) → 2,3-диметилбутен-2-ол-3 (III) → ацетоацетат 2,3-диметилбутен-2-ола-3 (IV) → 2,3-диметилгептен-2-он-6 (V) → 2,3,6-триметилоктен-2-ин-7-ол-6 (VI) → ацетоацетат 2,3,6-триметилоктен-2-ин-7-ола-6 (VII) → I. При перемешивании 100 *г* II (~20°, 18 час.) с 1 *л* 10%-ного Na_2CO_3 получают III, выход 67,2%, т. кип. 60—60,5°/66 *мм*, $n^{20}D$ 1,4330, d_4^{20} 0,8545. К 20,2 *г* III прибавляют при ~20° 0,07 *г* Na и спустя 30 мин. приливают при перемешивании (атмосфера N_2, 0°) 21,8 *г* дикетена (VIII). Реакционную массу выдерживают 24 часа при 0° и после обычной обработки получают IV, выход 70,9%, т. кип. 100,1—102°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4530, d_4^{20} 1,0120°. 10 *г* IV нагревают в токе N_2 (150—155°, 7 час.), получают V, выход 59,2%, т. кип. 76—77°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4496, d_4^{20} 0,8690; 2,4- динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 97—98,5° (из сп.). К ацетилениду натрия (приготовленному из 8,1 *г* натрия и избыточного кол-ва сухого $HC{\equiv}CH$ в 400 *мл* безводн. жидкого NH_3) приливают в течение 30 мин. 47 *г* V и оставляют на 12 час., получают VI, выход 76,8%, т. кип. 90,3—93°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4692, d_4^{20} 0,8966. Аналогично IV получают VII, выход 86,4%, т. кип. 119,5—120°/1,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4742, d_4^{20} 0,9974. 10 *г* VII нагревают (160—165°, 7,5 часа) в токе N_2, получают I, выход 56,4%, т. кип. 100,1—102/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5228, d_4^{20} 0,9208; семикарбазон, т. пл. 165—166,2° (из сп.); ДФГ, т. пл. 148—150° (из сп.-этилацетата). Приведены кривые ИК-спектров для I, IV, V, VI, VII и таблица изменения $n^{20}D$ во времени при нагревании VII.

Г. Воробьева

18064. Синтез рацемической окиси пиперитенона и диосфенолена. Рейтсема (The synthesis of racemic piperitenone oxide and disphenolen. Reitsema Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4465—4468 (англ.)

Окислением пиперитенона (I) щел. H_2O_2 получен 1,2-эпокси-Δ^{48}-*n*-ментенон-3 (окись пиперитенона) (II), *d*-форма которого ранее была выделена из масла *Mentha rotundifolia* (РЖХим, 1957, 60661). Обработка II разб. H_2SO_4 приводит к $\Delta^{3,8(9)}$*n*-ментадиенол-3-ону-2 (диосфенолену) (III), синтезированному также из *d*-пулегона (IV) или 2-оксипулегона (V). К р-ру 5 *г* I в 20 *мл* *изо*-C_3H_7OH добавляют при т-ре —2° 4 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 4 *мл* 10%-ного KOH (одновременно из двух капельных воронок), перемешивают 5 час. при т-ре —2° и выдерживают 12 час. в холодильнике. Из продукта р-ции, содержащего примеси непрореагировавшего I, получают семикарбазон (СК) II, т. пл. 170—171° (из CH_3OH). СК природного *d*-II имеет т. пл. 177,5—178°; Уф-спектры СК синтетич. и природного II идентичны. ИК-спектры обоих СК (спрессованные с KBr) несколько отличаются друг от друга. 0,5 *г* II добавляют к 50 *мл* горячей 10%-ной H_2SO_4; с паром отгоняют III, т. пл. 74—75° (из водн. сп.). К смеси 50 *г* IV, 50 *мл* технич. гексана и 25 *г* амилнитрила добавляют при охлаждении 13 *мл* конц. HCl, выдерживают

10 мин., часть продукта (0,5 *г*, общий выход кристаллич. продукта 15%) обрабатывают в среде эфира 2 каплями конц. NH_4OH, смесь выдерживают до полного растворения, нейтрализуют 2 н. H_2SO_4, продукт растворяют в 10-ной H_2SO_4 и с паром отгоняют **III**. Смесь 85,5 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ 41 *г* **IV** и 70 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа, декантируют, эфиром извлекают непрореагировавший **IV** (18,73 *г*) и ацетат **V**, выход 44%, т. кип. 102/4 *мм*, $n^{22}D$ 1,4882. 5,8 *г* ацетата **V** в 50 *мл* 8%-ного водн. KOH кипятят 30 мин., эфиром извлекают диосфенол, выход 72%, (неочищ.), т. пл. 82,5—83° (из CH_3OH). К 7,7 *г* ацетата **V** добавляют при 25° 0,16 н. водн. р-ра KOH с такой скоростью, чтобы pH не превышал 8—10. После добавления 41 *мл* р-ра KOH (30 мин.) продолжают добавление KOH при 40°. За 6 час. добавляют 241 *мл* р-ра KOH. Эфиром экстрагируют **V**, выход 3,74 *г* т. кип. 73—78/3 *мм*, $n^{23}D$ 1,5048, $[\alpha]D$ —5,65°. Смесь 3,4 *г* **V**, 12,5 *г* лед. CH_3COOH, 4,65 *г* Bi_2O_3 перемешивают 10 мин. при 110°. Выделяют **III**, выход 1,16 *г*, т. пл. 75—76° (из CH_3OH). Приведены данные об УФ-спектрах всех описанных в-в. Л. Бергельсон

18065. К изучению гомологичных спиртов терпенового и сесквитерпенового рядов. VIII. Получение *l*-α-гомотерпинеола. Олофф, Фарнов, Шаде (Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpenreihe. VIII. Mitt.: Darstellung des 1-α-Homoterpineols. Ohloff Günther, Farnow Heinz, Schade Gerhard), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 7, 318—321 (нем.)

При обработке *l*-α-этилапопинена (**I**) HCOOH образуется главным образом формиат *l*-α-гомотерпинеола (**II** спирт) наряду с гомофенхолом (**III**), гомоборнеолом (**IV**) и смесь углеводородов (**V**), которая содержит *l*-гомолимонен. При действии HCl на **II** или **IV** получают *бис*-гидрохлорид гомодипентена (**VI**). К 420 *г* **I** добавляют 420 *г* 100%-ной HCOOH (охлаждение, 1 час), перемешивают 6 час. при 28°, выливают на лед. петр. эфиром извлекают продукт (485 *г*), из которого разгонкой выделяют **V** (156 *г*), т. кип. 73—89°/12 *мм*. Остаток (315 *г*) кипятят 7 час. с 1,5 *л* 10%-ного спирт. р-ра KOH, перегонкой с паром выделяют смесь спиртов (268 *г*), которую трижды перегоняют над борной к-той (**VII**). После омыления эфиров **VII** действием водяного пара получают 25 *г* смеси **III** и **IV**. Из фракции, не реагирующей с **VII**, разгонкой выделяют **II**, выход 218 *г*, т. кип. 114°/12 *мм*. После очистки через 3,5-динитробензоат, (т. пл. 96—96,5°, из CH_3CN) **II** имел т. кип. 115°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4838, d_4^{20} 0,9321, $\alpha^{20}D$ —75,50°, $[\alpha]^{20}D$ —81,0°. Нитрозохлорид **II**, т. пл. 116—117° (из этилацетата). Нитропиперидин **II** разлагается при перекристаллизации из CH_3OH, ацетат **II** не кристаллизуется. В р-р 10 *г* **II** в 30 *мл* $CHCl_3$ вводят при охлаждении 4,3 *г* HCl (газ), выдерживают 12 час. и выделяют **VI**, выход 8 *г*, т. пл. 63° (из этилацетата), наряду с небольшим кол-вом жидкого моногидрохлорида. В тех же условиях **IV** получают и из **IV**. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 77172. Л. Бергельсон

18066. Об инициаторах и перекисных продуктах жидкофазного автоокисления Δ³-карена. Ерофеев Б. В., Чирко А. И., Уч. зап. Белорусск. ун-та, 1956, вып. 29, 15—22

Изучено автоокисление Δ^3-карена (**I**) в присутствии MnO, MnO_2 $Mn(OOCH)_2$, ацетата Mn (**II**), бутирата Mn (**III**), стеарата Mn, Fe_2O_3, Co_3O_4, формиата и оксалата Co, ацетата Co (**IV**), бутирата Co (**V**), стеарата Co (**VI**), WO_3, MoO_3, PbO_2, $Pb(OH)_2$, ацетата Pb, SeO_2, глуховского каолина и монтмориллонитовой глины. Наибольший процент окисления **I** за 5 час. (без добавок 14,2%) наблюдался в присутствии **IV**, **V** и **VI** (94,2, 91,9 и 89,9% соответственно), наименьший с SeO_2 (0,61%). Наибольший процент гидроперекиси обнаружен в продуктах окисления (20,5% без добавок) в присутствии **II**, **III**, PbO_2 и MnO_2 (48,3, 44,0, 41,5 и 41,3%), наименьший в присутствии SeO_2 (1,19). Из продуктов окисления выделены 5-гидроперокси-Δ^3-карен (**VII**), т. кип. 49—50°/0,024 *мм*, d_4^{20} 1,0117, $n^{20}D$ 1,4991 и перекись **I** т. кип. 100°/0,06 *мм*, d_4^{20} 1,0717, $n^{20}D$ 1,5150, $n^{50}D$ 1,5040. При восстановлении посредством KJ в CH_3COOH продукта окисления **I**, содержащего 75% **VII** (обогащен отгонкой **I** в вакууме), образуется каренол, т. кип. 65—66°/0,6 *мм*, d_4^{20} 0,9802, $n^{20}D$ 1,4957. В. Черкаев

18067. 2-пропилкамфан и его производные. Забродина А. С., Суворова К. М., Шейнина С. З., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 138—141

2-пропилкамфан (**I**), 2-(β,γ-дибромпропил)-камфан (**II**), 2-(γ-бромпропил)-камфан (**III**), 2-(γ-ацетоксипропил)-камфан (**IV**), 2-(γ-оксипропил)-камфан (**V**), камфан-2-пропионовая к-та (**VI**) и камфан-2-пропионат 2-(γ-оксипропил)-камфана (**VII**) синтезированы из 2-аллилкамфана (**VIII**) (Riviere Ch. Ann. Chim., 1946, **12**, 1,157), т. кип. 216,5—217°/735,5 *мм*, 81—81,5°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4759, d_4^{20} 0,8753. 5,3 *г* **VIII** в 10 *мл* CH_3OH гидрируют над 0,1 *г* Pt-черни, промывают водой и конц. H_2SO_4 и перегоняют над Na, получают **I**, т. кип. 219—219,5°/753,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4659, d_4^{20} 0,8639. К 5 *г* **VIII** в 15 *мл* $CHCl_3$ при 0° приливают 4,6 *г* Br_2 в 7 *мл* $CHCl_3$, получают **II**, выход 7 *г*, т. кип. 134,5—135°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5310, d_4^{20} 1,4213. 27,5 *г* **VIII** встряхивают 30 час. с 57 *мл* насыщ. р-ра HBr в лед. CH_3COOH, получают **III**, выход 35,5 *г*, т. кип. 122—123°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5023, d_4^{20} 1,1698. К 16 *г* $NaOOCCH_3$ в 20 *мл* лед. CH_3COOH при 150—153° постепенно приливают 15 *г* **III** и перемешивают при нагревании 12 час., получают **IV**, выход 11,5 *г*, т. кип. 115—116°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4700, d_4^{20} 0,9667. 11,3 *г* **IV** нагревают 6 час. с 6 *г* KOH в 35 *мл* спирта, получают **V**, выход 7,5 *г*, т. кип. 133,5—135°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4863, d_4^{20} 0,9518; фенилуретан, т. пл. 80,5—81,2° (из сп.); кислый фталевый эфир, т. пл. 140,5—141,5° (из водн. сп.). 1 *г* **V** встряхивают 50 час. с 0,7 *г* $KMnO_4$, 0,1 *г* KOH и 20 *мл* воды получают **VI**, т. пл. 89,5—90,5° (из водн. сп.). 6 *г* **V** в 15 *мл* воды окисляют 3 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 4 *мл* H_2SO_4 и 15 *мл* воды, получают **VII**, выход 2,5 *г*, т. кип. 198—202°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4900, d_4^{20} 0,9616. Авторы предполагают, что **VIII** и все полученные из него в-ва являются преимущественно *транс*-изомерами. В. Черкаев

18068. Правило Бредта. «2-хлорметилкамфенилен» Тищенко. Шюрдоглу, Гольденберг, Герартс (Regle de Bredt. Du «2-chloromethylcamphenilene» de Tichtchenko. Chiurdoglu G., Goldenberg Ch., Geeraerts J.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 3—4, 200—208 (франц.)

Установлено, что «2-хлорметилкамфенилен» (**I**), 2-ацетоксиметилкамфенилен (**II**) и камфенол (**III**), рассматривавшиеся Тищенко (РЖХим, 1954, 35916) как примеры исключения правила Бредта, не имеют строения, приписываемого им Тищенко. Спектроскопич. исследования, проведенные авторами, показывают, что **I**, **II** и **III** являются в действительности 1-хлоркамфеном (**IV**), 1-ацетоксикамфеном (**V**) и 1-оксикамфеном. Действием CH_3COOK на **IV** получен **V**. Приведены кривые ИК-спектров. Л. Иванова

18069. Превращение терпеноциклогексанонов в формилтерпеноциклогексаны, терпено-ε-капролактоны и терпено-ε-капролактамы. Белов В. Н., Хейфиц Л. А., Ж., общ. химии, 1957, 27, № 5, 1377—1383

п-(4-Ментил)-циклогексанон (**I**) и *п*-борнилциклогексанон (**II**) превращены р-цией Дарзана в 4-(4-ментил)-1-формилциклогексан (**III**) и 4-борнил-1-формилциклогексан (**IV**), окислением H_2O_2 в ментил-

капролактон (V) и борнил-ε-капролактон (VI) и бекмановской перегруппировкой оксимов в ментил-ε-капролактам (VII) и борнил-ε-капролактам (VIII). К 95 *г* 18%-ного р-ра C_2H_5ONa в C_2H_5OH при 8—10° за 1,5 часа прибавляют смесь 0,17 моля I и 0,35 моля $CH_2ClCOOCH_3$, перемешивают 2 часа при 5—8°, через 24 часа прибавляют 200 *мл* 6%-ного водн. NaOH, перемешивают 2 часа при 60—70°, экстрагируют эфиром, подкисляют 25%-ной H_2SO_4 и выделяют III, выход 35,3%, т. кип. 135—139°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4901, d_4^{20} 0,9460; семикарбазон, т. пл. 191—192° (из CH_3OH-хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 189—189,5° (из сп.-этилацетата). III легко полимеризуется с образованием в-ва, т. пл. 185—186° (из сп.). IV получен аналогично, выход 13,3%, т. кип. 140—143°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4990, d_4^{20} 0,9832; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 175—177° (из сп.-хлф.). К смеси 52 *г* 40%-ной H_2O_2 и 65 *г* $(CH_3CO)_2O$ при 50° добавляют 0,127 моля I и столько $(CH_3CO)_2O$, чтобы смесь оставалась прозрачной, перемешивают 6 час. при 20° и 2 часа при 50—60° и выдерживают 12 час. при 20°; выделенную смесь V и I разделяют экстракцией или с помощью реактива Жирара, выход V 29%, т. пл. 137—138°; ментил-ε-капролактоновая к-та, т. пл. 104,5—105,5°. Аналогично получают VI, выход 16,3%, т. кип. 167—172°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5020, d_4^{20} 1,0352. Действием на оксим I (т. пл. 127—128°) 20%-ного олеума в циклогексане получают VII, выход 43,8%, т. пл. 157,5—158,5° (из сп.). VIII получают из оксима II (т. кип. 175—177°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5192, d_4^{20} 1,0275) как VII с выходом 61,6% или действием PCl_5 в C_6H_6, выход 65,4% т. кип. 130—132°/10^{-2} *мм*, $n^{20}D$ 1,5183, d_4^{20} 1,0344.

В. Черкаев

18070. Синтез и исследование основной висмутовой соли камфорсульфоновой кислоты. Халецкий А. М., Розенблюм Ю. Н., Сб. научн. тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та, 1957, 2, 18—22

Основную Bi-соль камфорсульфоновой к-ты $C_{10}H_{14}OSO_3Bi(OH)_2$ (I) получают следующим образом: к нагретому до 100° р-ру 140 *г* камфорсульфоновой к-ты в 100 *мл* воды постепенно прибавляют Bi_2O_3 (из 60 *г* субнитрата Bi, 15 *г* NaOH и 360 *г* воды), нагревают до получения однородного р-ра (кол-во воды в реакционной смеси к концу нагревания 200 *г*), выливают в 1,5 *л* горячей воды, осадок отфильтровывают, промывают водой при 8—10° и сушат при 50—60°, выход 90%. 10% I растворяется в 10%-ном р-ре цитрата Na с образованием р-ра с pH 6,8—7, выдерживающего стерилизацию при 100° (30 мин.).

В. Черкаев

18071. Превращение артемизина в (—)-α-сантонин. Суми (A conversion of artemisin into(—)-α-santonin. Sumi Masao), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 2, 187 (англ.)

Подтверждена предложенная ранее (РЖХим, 1957, 77176) абс. конфигурация артемизина (I). При действии на I метиодида трифенилфосфита (РЖХим, 1954, 21656) образуется 7-йод-α-сантонин (II), т. пл. 139° (разл.), $[\alpha]^{18}D$ —236°. При восстановлении II над скелетным Ni, дезактивированным пиридином, получен (—)-α-сантонин.

В. Черкаев

18072. Дополнение к статье: «Запах и строение. VIII». Штолль, Хиндер (Addendum à «Odeur et constitution. VIII». Stoll M., Hinder M.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 2031 (франц.)

Показано, что в-во $C_{26}H_{48}O_3N_6$ (I), т. пл. 220° (см. РЖХим, 1954, 39545), не является производным ацетоксиальдегида. При кислом гидролизе I дает почти количественно продукт $C_{18}H_{30}O_3$, т. пл. 79° (из петр. эф.), не являющийся ацетоксиальдегидом. I является смесью двух соединений, т-ра плавления одного из них 181°.

Л. Иванова

18073. Тритерпеноиды, содержащие пропановое кольцо. Симидзу, Ота (シクロプロパントリテルペノイド. 清水正夫, 太田元吉), 藥學研究, Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 1, 66—87 (японск.)

Обзор.

18074. Полный синтез пентациклосквалена. Кори, Сауэрс (Total synthesis of pentacyclosqualene. Corey E. J., Sauers R. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3925—3926 (англ.)

Синтезирован пентациклосквален (I), гипотетич. промежуточный продукт биосинтеза пентациклич. терпенов из сквалена (II), который не удается получить циклизацией II. Циклизация α- или β-моноциклогомофарнезиловых к-т в кислой среде приводит к смеси лактонов, из которой выделяют (±)-лактон (III). При гидролизе (метанольный KOH) и последующем аммонолизе (—)-III дает аммониевую соль, превращающуюся при электролитич. окислении на Pt-электроде в кипящем CH_3OH в диол (IV), т. пл. 185—186,5°, $[\alpha]D$ +420°. Циклизация IV под влиянием $HClO_4$ в среде C_6H_6-CH_3COOH приводит к (+)-I, т. пл. 275—276,5° (в запаянном капилляре), $[\alpha]D$ +86°, идентичному с γ-оноцереном, полученным ранее из α-оноцерадиендиола (РЖХим, 1957, 15464). При действии $POCl_3$ в C_5H_5N IV дегидратируется, превращаясь в β-оноцерадиен, т. пл. 159—161°, $[\alpha]D$ +140°. Аналогично из (+)-III получают диол (V), т. пл. 270—271°, $[\alpha]D$ +13°, циклизация которого также приводит к (+)-I.

Л. Б.

18075. Химия тритерпенов и родственных соединений. Часть XXXI. Дальнейшее выделение тритерпеновых кислот из *Polyporus pinicola* Fr. Бирбум, Фазакерли, Холсалл (The chemistry of the triterpenes and related compounds. Part XXXI. The isolation of further triterpene acids from *Polyporus pinicola* Fr. Beereboom J. J., Fazakerley H., Halsall T. G.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3437—3441 (англ.)

Показано, что «кислая фракция из экстракта петр. эфиром» грибов *Polyporus pinicola* Fr. наряду с пиниколовой к-той A (3-кето-$\Delta^{8,24}$-ланостадиеновая-21 к-та, I) содержит еще 3α-окси-$\Delta^{8,24}$-ланостадиеновую-21 к-ту (II), идентифицированную в виде ацетата метилового эфира II (IIa), а также дикетокислоту $C_{31}H_{46}O_4$ (III) и ее дегидропроизводное (IV). Строение II доказано гидролизом с последующим окислением в метиловый эфир I. Из данных ИК-спектров следует, что III имеет две CO-группы в положении 3 и 16, кислотную группу в пятичленном кольце и не имеет винилиденовой группы в боковой цепи. 1 *кг* воздушносухих грибов *Polyporus pinicola* Fr. экстрагировали 4 раза холодным петр. эфиров (по 1 *л*) в течение 16 час., получили 81 *г* экстракта, из которого 80 *г* кипятили 20 час. с 90 *мл* спирта, 275 *мл* воды и 50 *г* NaOH, экстракцией эфиром выделили нейтр. фракцию (18,6 *г*) и при подкислении водн. части 43 *г* кислой фракции. Р-р 43 *г* последней в 400 *мл* эфира и 10 *мл* ацетона обработали CH_2N_2 (20°, 12 час.) и получили 42 *г* продукта, р-р которого в 400 *мл* спирта, 20 *мл* воды и 40 *мл* CH_3COOH кипятили 1 час с 25 *г* реактива Жирара T, экстрагировали эфиром и получили 28 *г* некетонной фракции (V). При подкислении водн. остатка выделили 13 *г* кетонной фракции (VI). При хроматографировании 10,8 *г* VI на 1 *кг* Al_2O_3, деактивированной прибавлением 100 *г* 10%-ной

CH_3COOH, получили (из фракции петр. эф.-бзл., 1 : 1) 7,5 *г* метилового эфира I, т. пл. 119—121°, [α]*D* +71°, содержащего по данным УФ-спектра 3—4% метилового эфира 3-кето-$\Delta^{7,9(11),24}$-ланостатриеновой-21 к-ты. Из фракции петр. эфир-C_6H_6. (2 : 3 и 3 : 7) выделили 1,8 *г* метилового эфира III, т. пл. 128—130° и 133—136,5°, [α]*D* —45° (*с* 1,46), содержащего по данным УФ-спектра до 20% $\Delta^{7,9(11)}$-дегидропроизводного IV. При хроматографировании 9.4 *г* V выделено (после ацетилирования и повторной хроматографии) 1 *г* IIa, т. пл. 135,5—137°, [α]*D* +7° (*с* 1,5). При омылении 150 *мг* IIa 10%-ным метанольным р-ром KOH и окислении полученного продукта хромовой к-той получено (после хроматографирования) 76 *мг* метилового эфира I. 220 *мг* метилового эфира 3β-ацетокси-Δ^8-ланостеновой-21 к-ты обработали р-ром надбензойной к-ты в C_6H_6 (20°, 7 дней), полученный продукт растворили в 10 *мл* CH_3COOH, прибавили 3 капли H_2SO_4, нагревали 5 мин. при 100°, оставили на 18 час. при 20° и после хроматографирования получили 80 *мг* 3β-ацетокси-$\Delta^{7,9(11)}$-ланостадиеновой-21 к-ты, т. пл. 146—148°, [α]*D* +65° (*с* 0,8). Часть XXX см. РЖХим, 1958, 4750. С. Ананченко

18076. Изучение производных абиетиновой кислоты. I. Деизопропилирование дегидроабиетиновой кислоты. Ота, Омори (Studies on abietic acid derivatives I. Deisopropylation of dehydroabietic acid. (I). Ohta Michitoshi, Ohmori Lara), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 2, 91—95 (англ.)

Подтверждены опубликованные ранее (РЖХим, 1956, 29120) данные об отщеплении $(CH_3)_2CH$-группы дегидроабиетиновой к-ты (I) при нагревании (3 часа при 30—33°) с $AlCl_3$ в C_6H_6. Из получаемой при этом смеси к-т через соль с (*изо*-C_5H_{11})$_2$NH (т. пл. 149—150°) выделены деизопропилдегидроабиетиновая к-та (IIa), выход 6%, т. пл. 171—173° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ +69,4° (*с* 2,668), *MD* +179°; метиловый эфир (IIIa R = H_2), т. пл. 108—109° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +60,5° (*с* 2,494), и деизопропилаллодегидроабиетиновая к-та (IIб), выход 44%, т. пл. 160—162° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ +1,7° (*с* 2,956), *MD* + 4°, метиловый эфир (IIIб R = H_2), т. пл. 93—94° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —5,1° (*с* 2,944). Строение IIa и IIб доказано следующим образом: IIб при дегидрировании с Se (5 час. при 340—350°) дает метилфенантрен (IV), а при окислении 2,7 моля CrO_3 в р-ре CH_3COOH (6 час. при 75—80° и ~12 час. при 20°) получают смесь метилового эфира 9-кетодеизопропилдегидроабиетиновой к-ты (V R = O) [выход 60%, т. кип. 198—200°/3 *мм*, т. пл. 51—53°, $[\alpha]^{27}D$ +4,5° (*с* 5,750)], 9,10-дикето-11-оксисоединения (VI) состава $C_{18}H_{20}O_5$ (выход 10%, т. пл. 201—203° (разл.; из бзл.)) и 2,6-диметил-2-(*о*- карбоксифенил)- 6- карбметоксициклогексанона- 1 (VII), выход 1%, т. пл. 150—152° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —8,4° (*с* 2,378). Окислением IIIa 6,8 моля CrO_3 (7,5 часа при 80° и ~12 час. при 20°) получают VI, выход 14%, и VII, выход 65%. IIIб при окислении CrO_3 дает смесь метилового эфира 9,10-дикетодеизопропиаллодегидроабиетиновой к-ты (VIII) (выход 68% (5 молей CrO_3, 2 часа при 60° и ~12 час. при 20°) и 4% (8,2 моля CrO_3, 6,5 часа при 85° и ~12 час. при 20°), т. пл. 135—138° (из бзл. и петр. эф.)) и кетокислоту (IX), изомерную VII, выход 60% (8,2 моля CrO_3), т. пл. 128—131,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ —35,4° (*с* 2,996). Окислением IIIб 1,4 моля CrO_3 (18 час. при 20°) в р-ре $(CH_3CO)_2O$ получают метиловый эфир 9-кетодеизопропилаллодегидроабиетиновой к-ты (X R = O), выход 54%, т. кип. 192—194°/4 *мм*, $[\alpha]^{19}D$ —78,9° (*с* 2,168), M_D —212°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 194° (из этилацетата). По мнению авторов, образование IV из IIб и величины M_D IIa и IIб свидетельствуют о том, что IIa имеет конфигурацию I, а IIб отличается от IIa α-конфигурацией CH_3-группы при C_{12}. Приведены УФ-спектры IIIa, IIIб, IV — X и кривые УФ-спектров V — X, а также ИК-спектр VI. Все [α]*D* измерены в спирте. С. Кустова

18077. Изучение производных абиетиновой кислоты. II. Деизопропилирование дегидроабиетиновой кислоты. (2). Ота, Омори (Studies on abietic acid derivatives. II. Deisopropylation of dehydroabietic acid. (2). Otha Michitoshi, Ohmori Lara), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 2, 96—100 (англ.)

Превращением описанных ранее (см. пред. реф.) двух изомеров 2,6-диметил-2-(*о*-карбоксифенил)-6-карбометоксициклогексанона-1 (Ia и Iб) в (+)-2,6-диметил-2-(*о*-карбоксифенил)-циклогексанон-1 (II) и (—)-II соответственно, метилового эфира 9-кетодеизопропилдегидроабиетиновой к-ты (III) в (+)-1,12-диметил-9-кето-1,2,3,4,9,12-гексагидрофенантрен [(+)-IV] и метилового эфира 9-кетодеизопропилаллодегидроабиетиновой к-ты (V) в (—)-IV подтверждено предположение авторов, что деизопропилдегидроабиетиновая к-та (VI) и деизопропилаллодегидроабиетиновая к-ты (VII) имеют соответственно β- и α-конфигурацию CH_3-группы при $C_{(12)}$ и α-конфигурацию COOH-группы, а (+)-II и (+)-IV, (—)-II и (—)-IV соответственно α- и β-конфигурацию CH_3-группы при $C_{(11)}$. Получением из VI деизопропилдегидроабиетана (VIII), а из VII — деизопропилаллодегидроабиетана (IX) установлено существование *цис*-сочленения колец *A*—*B* и α-конфигурации H-атома при $C_{(11)}$ в VII. Нагреванием Ia и Iб (по 0,5 *г*) с 10%-ным NaOH (2 часа при 100°) получают соответственно (+)-II [выход 0,3 *г*, т. пл. 185—187° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +142,5° (*с* 2,204; сп.)] и (—)-II [выход 0,25 *г*, т. пл. 185—187° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ —142,6° (*с* 1,388; сп.)]; соль с бруцином, т. пл. 157—160° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —101,3° (*с* 2,980; сп.); смесь равных кол-в (+)-II и (—)-II имеет т. пл. 192—194° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ ±0° (*с* 1,172; сп.)], в ИК-спектрах которых имеются линии OH-группы и шестичленного лактонного кольца. Бромированием III (при 35—40° в лед. CH_3COOH) получают метиловый эфир 9-кето-10-бромдеизопропилдегидроабиетиновой к-ты (X) (выход 80%, т. пл. 133—134° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ +21,9° (*с* 2,284; ацетон)), который (1,02 *г*) при кипячении 4 часа с $AgNO_3$ и пиридином дает метиловый эфир 9-кето-$\Delta^{10(11)}$-деизопропилдегидроабиетиновой к-ты (XI), выход 0,4 *г*, т. пл. 105—106° (из эф. с петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +85,6° (*с* 2,056; сп.). Из последнего (0,28 *г*) при нагревании 2 часа с 12%-ным спирт. KOH получают (+)-IV, выход 0,17 *г*, т. пл. 120—121° (из CH_3OH), $[\alpha]^{29}D$ +106,3° (*с* 1,326; сп.). Аналогичным путем из 0,95 *г* V получают метиловый эфир 9-кето-10-бромдеизопропилаллодегидроабиетиновой к-ты (XII), выход 1,11 *г*, т. пл. 121° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —27,8° (*с* 1,580; ацетон), который (1,37 *г*) дает метиловый эфир 9-кето-$\Delta^{10(11)}$-деизопропилаллодегидроабиетиновой к-ты (XIII), выход 0,43 *г*, т. пл. 147—148°, $[\alpha]^{25}D$ —154,4° (*с* 1,030; сп.). Из 0,35 *г* XIII, как указано выше, получают (—)-IV, выход 0,1 *г*, т. пл. 120—121° (из CH_3OH), $[\alpha]^{29}D$ —104,6° (*с* 1,214; сп.). Выдерживанием (5 час. при 20°) VI с $SOCl_2$ в эфире получают хлорангидрид VI (XIV), т. пл. 82—85° (из петр. эф.), который при гидрировании над 10%-ным Pd/$BaSO_4$ в кипящем ксилоле дает деизопропилдегидроабиетиналь, переведен в семикарбазон (XV), т. пл. 241° (разл.; из диоксана). 0,39 *г* XV нагреванием 9 час. с C_2H_5ONa (из 0,33 *г* Na и 10 *мл* спирта) при 190—210°

превращают в VIII [выход 0,15 *г*, т. кип. (в бане) 150—155°/3 *мм*, $[\alpha]^{23}D$ +65° (*с* 2,002; сп.)] и деизопропилдегидроабиетинол, т. пл. 62—64°. Таким же путем из 1 *г* VII получают хлорангидрид (XVI), выход 0,88 *г*, т. кип. 176—177°/4,5 *мм*, который превращают сначала в деизопропилаллодегидроабиетиналь, семикарбазон, т. пл. 212° (разл.; из сп.), а затем в IX, т. кип. (в бане) 150—160°/4 *мм*, т. пл. 53—54° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ —28,2° (*с* 1,100; сп.). Приведены кривая термич. анализа смеси (+)- и (—)-II, УФ-спектры VIII, IX, (+)- и(—)-II, (+)- и (—)-IV, XII и XIII; ИК-спектры и кривые (+)- и (—)-II и (+)- и (—)-IV.

С. Кустова

18078. Стероидные сульфоэфиры. Часть I. Некоторые сольволитические реакции солей стероидных сульфоэфиров. Мак-Кена, Норымберский (Steroid sulphates. Part I. Some solvolytic reactions of the salts of steroid sulphates. McKenna Jean, Norymberski J. K.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3889—3893 (англ.)

Изучался сольволиз пиридиновых (а) и калиевых (б) солей кислых сульфоэфиров эстрона (Iа, б), холестерина (IIа, б) и холестанола-3β (IIIа, б). Показано, что превращение солей в исходные спирты наиболее легко протекают в диоксане (IV) или тетрагидрофуране (V). Для IIIа эффективность различных р-рителей изменяется в следующем порядке: IV или V > диэтиловый эфир > диизопропиловый эфир > анизол. Авторы связывают этот ряд с уменьшением доступности свободной пары электронов указанных р-рителей. Предполагается, что сольволиз происходит благодаря атаке нуклеофильного р-рителя по электрофильному атому серы: $C—C\rightleftarrows\bar{S}O_3\rightarrow:OR_2 \rightarrow C—O^- + SO_3^-—O^+R_2$. В пользу этого механизма говорит устойчивость IIб и IIIб к гидролизу, а так же более быстрый гидролиз Iа по сравнению с IIа и IIIа. Отмечается устойчивость к сольволизу IIб в присутствии CH_3COOK, а также прочная адсорбция пиридиновых солей на нейтр. окиси алюминия. Перемешивают 200 *мг* холестерина (VI) и 500 *мг* пиридинсульфотриоксида в 5 *мл* $CHCl_3$ 2 часа при 20°, фильтруют избыток реагента, разбавляют фильтрат горячим петр. эфиром и охлаждают р-р, получают IIа — $CHCl_3$, т. пл. 158—160°, $[\alpha]D$ —27° (*с* 1,16). Аналогично получают IIIа — $CHCl_3$, т. пл. 165—169°, $[\alpha]D$ +17° (*с* 0,9), и Iа — $CHCl_3$, т. пл. 170—175°, $[\alpha]D$ +84° (*с* 0,96). Р-р 60 *мг* IIа в 25 *мл* ацетона встряхивают в течение 20 мин. и оставляют на 4 дня при 20°, обрабатывают обычным образом, получают 31 *мг* VI. Кипятят 138 *мг* IIа в 6 *мл* спирта 3 часа, получают 95% VI. Сольволиз р-ра IIб (ниже указаны р-ритель, время, выход VI): IV, 10 мин., 100%; V, 10 мин., 92%; спирт, 36 час, 100%; вода, 19 час., 20 *мг* VI из 60 *мг* IIб. Сольволиз IIIа (указан выход холестанола-3β): спирт, 4 часа, 90%; метанол, 20 час, 86%; вода, 19 час., 18%; сольволиз IIIб: IV, 10 мин., 100%; спирт, 94 часа, 95%. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$.

Э. Мистрюков

18079. Полный синтез стероидов через производные гидрохризена. VII. Восстановление ароматического ядра металлами в жидком аммиаке. *dl*-Эпиандростерон и его луми-эпимер. Джонсон, Баннистер, Паппо (Steroid total synthesis — hydrochrysene approach. VII. Metal — in — ammonia reduction of the aromatic nucleus. *dl*-Epiandrosterone and the lumi epimer. Johnson William S., Bannister Brian, Pappo Raphael), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6331—6339 (англ.)

Транс-анти-транс-1-метокси- 8β-окси- 10а-метил- 4в,5,6, 6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризен (I) не восстанавливается Li в спирте и жидком NH_3 по методу Уайльдса (РЖХим, 1954, 47983). При увеличении кол-ва спирта до 40% I частично восстанавливается до смеси *dl*-13,14-дегидро-18-норгомоэпиандростерона (II) и *dl*-16,17-дегидро-18-нор-D-гомоэпиандростерона (III), образующихся также при аналогичном восстановлении 1-метокси-8-кето-10а-метил- 5,6,8,9,10,10а,11,12- октагидрохризена (IV). Каталитич. гидрирование II приводит к *dl*-13-*изо*-18-нор-D-гомоэпиандростерону (V), изомеризующемуся в щел. среде в *dl*-18-нор-D-гомоэпиандростерон (VI) (см. сообщение VI, РЖХим, 1958, 11424), полученный также каталитич. гидрированием III. 17-фурфурилиденовое производное VI (VII) переводят в 3-тетрагидропираниловый эфир (VIII), дающий с CH_3J в присутствии *трет*-C_4H_9OK смесь *dl*-17-фурфурилиден-D-гомоэпиандростерона (IX) и его 13-*изо*-эпимера (X). Ацетаты IX и X при озонировании дают соответственно *dl*-3β-ацетоксиэтиоаллогомобилиановую к-ту (XI) и ее 13-*изо*-эпимер (XII), диметиловые эфиры которых под влиянием *трет*-C_4H_9OK циклизуются в *dl*-эпиандростерон (XIII) и *dl*-изоэпиандростерон (XIV). Осуществить циклизацию под влиянием CH_3ONa или NaH не удается. Восстановление VI Li и спиртом в жидком NH_3 приводит к *dl*-18-нор-D-гомоандростандиолу-3β,17аβ (XV), окисляющемуся CrO_3 в *dl*-18-нор-D-гомоандростандион-3,17а (XVI). Модельными опытами по метилированию фурфурилиденового производного (XVII) *транс*-α-декалона (XVIII) в смесь *транс*- (XIX) и *цис*-2-фурфурилиден-9-метил-1-декалона (XX) и озонированию последнего в *цис*-β-(2-карбокси-2-метилциклогексил)-пропионовую к-ту (XXI) показано, что защита через фурфурилиденовые производные дает лучшие результаты, чем бензилиденовая защита. К р-ру 1 *г* I в 130 *мл* абс. спирта и 150 *мл* жидкого NH_3 добавляют (30 мин.) 10 *г* Li, перемешивают до растворения Li, продукт р-ции кипятят 15 мин. со 100 *мл* этилацетата и 40 *мл* 0,5 н. HCl, экстрагируют $CHCl_3$, промывают водой, упаривают, остаток хроматографируют на флоризиле. Бензолом вымывают I (0,26 *г*), а эфиром — II (0,21 *г*), т. пл. 163,5—165° (из *изо*-$(C_3H_7)_2O$, затем возгонка). Из маточных р-ров перегонкой при 125° в высоком вакууме выделяют III, т. пл. 138—139° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O$). В аналогичном опыте, но с применением меньшего кол-ва Li (12 *г* Li на 2,38 *г* I), получено 24% II, 1,1 *г* смеси II и III и 0,61 *г* смеси III с насыщ. кетонами (возможно. VI). 1 *г* II гидрируют с 30%-ной $Pd(OH)_2SrCO_3$ в спирте (2,5 *ат*, 20°, 15 мин.), продукт р-ции при стоянии с эфиром частично кристаллизуется. Выделяют V, т. пл. 148—150° (из петр. эфира). Из маточных р-ров кипячением (1 час) с 4 н. KOH в спирте получают VI, выход 0,7 *г*, т. пл. 158—161° (из водн. сп.). 0,9 *г* II гидрируют с 10%-ным Pd/C в спирте, содержащем KOH (2,5 *ат*, 20°, 10 мин.) до VI, выход 93%. В аналогичных условиях (760 *мм*) 0,47 *г* III дают VI с выходом 97%. К р-ру 20 *г* IV в 300 *мл* диоксана, 1 *л* абс. спирта и 3 *л* жидкого NH_3 добавляют за 2,5 часа 159 *г* Li-проволоки (через 2 часа 10 мин. добавляют еще 1 *л* жидкого NH_3 и 200 *мл* спирта, а через 2,5 часа — 100 *мл* спирта), смесь перемешивают 3 часа с добавлением 1 *л* жидкого NH_3, полученное после обработки масло кипятят 1 час с 200 *мл* спирта и 30 *мл* 8%-ной HCl в атмосфере N_2, продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесью C_6H_6-эф. (5 : 1) вымывают III, выход 0,644 *г*; вымыванием смесями C_6H_6-эф. с бóльшим содержанием эфира и чистым эфиром выделяют II, выход 3,66 *г*. Из маточных р-ров перегонкой при 140° в высоком вакууме выделяют смесь II и III (1,1 *г*), которую гидрированием с Pd-C (как II) переводят в VI, выход 0,748 *г*. К 15,2 *г* XVIII в 100 *мл* спирта добавляют 40 *мл* 15%-ного NaOH и затем 10,5 *мл* фурфурола (XXII). Через 2 часа отфильтровывают XVII, выход 90%, т. пл. 115,5—116,6° (из CH_3OH). К р-ру 11 *г* K в 270 *мл* *трет*-C_4H_9OH, добавляют 16,3 *г* XVII (атмо-

сфера N_2) и (после охлаждения льдом) 38 *мл* CH_3J, перемешивают 4 часа при 20°, нейтрализуют, р-ритель отгоняют и водн. CH_3OH осаждают **XIX**, выход 26%, т. пл. 108—110° (из CH_3OH). Из маточных р-ров при стоянии при —5° выпадает **XX**, выход 7 *г*, т. пл. 43—44° (из разб. CH_3OH, затем перегонка при 80°/0,1 *мм*). **XIX** и **XX** синтезированы также конденсацией **XXII** с *транс*- и *цис*-9-метилдекалоном-1. 1 *г* неочищ. **XX** озонируют в этилацетате при —70°, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 40 *мл* CH_3COOH, 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 1 *мл* конц. HCl, выдерживают 15 час. при 20° и выделяют **XXI**, выход 75%, т. пл. 97—102°. К р-ру 0,1 *г* **VI** в 3,5 *мл* CH_3OH добавляют 0,5 *мл* **XXII** и 1,8 *мл* 33%-ного NaOH, выдерживают 4 часа при 20° в темноте (атмосфера N_2) и отфильтровывают **VII**, выход 84%, т. пл. 207,4—207,9° (из этилацетата). К р-ру 2,7 *г* **VII** в 35 *мл* C_6H_6 добавляют 10 *мл* дигидропирана и 90 *мг* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ (**XXIII**), перемешивают 3 часа в закрытом сосуде и выделяют **VIII**, выход 97%, т. пл. 155—158° (разл.). 3,12 *г* **VIII** метилируют аналогично **XVII** (перемешивание 16 час.), продукт кипятят 1 час с 0,1 *г* **XXIII** в 45 *мл* абс. спирта и получают 0,344 *г* **IX**, т. пл. 223,5—225° (из сп.). Из маточных р-ров хроматографированием на флоризиле (вымывают эфиром-C_6H_6, 1 : 9) выделяют еще 0,297 *г* **IX** и 0,78 *г* **X**, т. пл. 88—90° (из эф.). Ацетат **IX** (0,344 *г* **IX**, 15 *мл* изопропенилацетата, 0,1 *г* **XXIII** в 40 *мл* C_6H_6, кипячение 3,5 часа в атмосфере N_2) имеет т. пл. 192—192,5° (из петр. эфира). При озонировании (в условиях синтеза **XXI**) ацетат **IX** (0,365 *г*) переходит в **XI** (0,295 *г*), т. пл. 190—192° (из метилэтилкетона), превращающийся при перекристаллизации или при стоянии в течение нескольких месяцев в полиморфную форму, т. пл. 237—239°; диметиловый эфир **XI** (CH_2N_2, эфир), т. пл. 136—137° (из CH_3OH). Смесь сухого *трет*-C_4H_9OK (из 0,31 *г* K), 76 *мг* диметилового эфира **XI** и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа в атмосфере N_2, выдерживают 8 час. при 20°, продукт р-ции кипятят 1 час с 10 *мл* CH_3COOH, 5 *мл* конц. HCl и 1 *мл* воды, р-ритель отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 20 *мл* CH_3OH и 15 *мл* 5%-ного NaOH, кипятят 1 час в атмосфере N_2 и выделяют **XIII**, выход 94% (неочищ.), т. пл. 161—162° (из метилциклогексана). ИК-спектры **XIII**, ацетата **IX**, диметилового эфира **XI** не отличаются от ИК-спектров соответствующих оптич. деятельных в-в, полученных из природных источников. 0,399 *г* маслообразного ацетата **X** (получают как ацетат **IX**) дают при озонировании (в условиях синтеза **XXI**) 0,3 *г* **XII**, т. пл. 246—247° (из этилацетата). Диметиловый эфир **XII**, т. пл. 116,5—117,5° (из CH_3OH, затем возгонка при 105°/0,05 *мм*), в условиях циклизации диметилового эфира **XI** переходит в **XIV**, выход 80%, т. пл. 157—158° (из метилциклогексана-этилацетата). К р-ру 0,534 *г* **VI** в 60 *мл* абс. спирта и 600 *мл* жидкого NH_3 добавляют быстро 6 *г* Li, смесь перемешивают 45 мин., продукт р-ции ацетилируют (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 16 час.) и выделяют диацетат **XV**, выход 0,639 *г* (неочищ.), т. пл. 169,5—170° (из метилциклогексана). В аналогичных условиях **II** (0,14 *г*) дает диацетат **XV** с выходом 82%. Омылением диацетат **XV** (KOH в водн. CH_3OH, кипячение 2 часа) получают **XV**, т. пл. 210—211° (из метилэтилкетона). Неочищ. продукт, полученный при гидрировании 0,34 *г* **II** в вышеуказанных условиях, окисляют CrO_3 (0,185 *г*) в водн. CH_3COOH (20°, 16 час.), добавляют $NaHSO_3$, частично отгоняют р-ритель в токе N_2 при 100°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, из подкисленного водн. слоя извлекают эфиром **XVI**, выход 0,24 *г* (неочищ.), т. пл. 149—150,5° (из метилциклогексана). Приведены данные об УФ-спектрах **II**, **VII**, **IX**, ацетата **IX**, **X**, **XVII**, **XIX**, **XX** и об ИК-спектрах **II** и **III**. Л. Бергельсон

18080. Этиоаналоги прекальциферола. **Веллю, Амьяр, Гоффине** (Analogues étio du précalciférol. Velluz Léon, Amiard Gaston, Goffinet Bernard), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 882—886 (франц.)

Описано превращение $\Delta^{5,7}$-андростадиенола-3β (этиоэргостерина) (**I**) при облучении УФ-светом в этиопрекальциферол (**II**). При нагревании **II** изомеризуется в этиокальциферол (**III**), выделенный авторами в виде 3,5-динитротолуилата **III** (**IV**). При нагревании в бензольном р-ре, в темноте, **IV** частично переходит в 3,5-динитротолуилат **II** (**V**). Аналогичные превращения проведены, исходя из $\Delta^{5,7}$-андростадиендиола-3β,17β (**VI**), причем выделены 17β-оксиэтиопрекальциферол (**VII**) и 17β-оксиэтиокальциферол (**VIII**). ИК-спектры показывают присутствие в **III** метиленовой связи, коньюгированной в положении 10, и отсутствие ее в **II**, что подтверждает аналогию структур **II** и **III** с одной стороны и прекальциферола (**IX**) и кальциферола (**X**), с другой. Приведены кривые ИК-спектра **VII** и **VIII**. Процесс превращения **IX** → **X** может быть сопоставлен с диеновым присоединением. Обратимость этого процесса, по мнению авторов, может быть объяснена незначительной разницей энергетич. уровней этих изомеров. **I** готовят с выходом 30% действием N-бромсукцинимида на ацетат Δ^5-андростенола-3β с последующими дегидробромированием коллидином и омылением. Аналогично из Δ^5-3β,17β-диацетоксиандростена готовят **VII** (Antonucci и др., J. Organ. Chem., 1951, 16, 1126). Р-р 0,8 *г* **I** в 1200 *мл* эфира облучают УФ-светом в атмосфере N_2 при 0° в течение 1 часа и 20 мин., прибавляют 1 *мл* цитраконового ангидрида и упаривают в вакууме. Продукт четырех аналогичных опытов объединяют, растворяют в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 30 мин. в атмосфере N_2 и омыляют в течение 30 мин. при ~ 20° при помощи 40 *мл* 10%-ного р-ра K_2CO_3-CH_3OH. Продукт растворяют в 50 *мл* C_6H_6 и 15 *мл* пиридина, нагревают 30 мин. при 40° с 14 *г* 3,5-динитробензоилхлорида в 50 *мл* C_6H_6, образующееся после обычной обработки масло растворяют в 20 *мл* эфира и выделяют 3,5-динитробензоат **I**, выход 13%; р-р упаривают, растворяют в C_6H_6-петр. эфире, 1 : 3 и хроматографируют. Из фракции, полученной при вымывании смесью C_6H_6-петр. эфир, 1 : 1, выделяют динитробензоат **III**, выход 11%, т. пл. 140° (разл.; из C_6H_{14}), $[\alpha]^{20}D$ +49 + 2° (*c* 1; бзл.), при омылении щелочью на холоду дает **III** в виде бесцветного масла. **III** обрабатывают 3,5-динитро-*п*-толуилхлоридом, хроматографируют на Al_2O_3, промывают к-той и при обработке эфиром остатка из фракции, вымытой C_6H_6-петр. эфиром, 1 : 1, выделяют **IV**; перекристаллизация из C_6H_6-спирта, 1 : 5, и высушивание при 60° дает сольват **IV** и C_6H_6, т. пл. 97—98° и затем 125°, $[\alpha]^{20}D$ 71 ± 2° (*c* 2; бзл.), $[\alpha]D$ +76°. Р-р 1,12 *г* **IV** в 30 *мл* C_6H_6 кипятят 15 час. при 60°, упаривают, растворяют в 10 *мл* эфира, кристаллизуют при 0° и выделяют **IV**, выход 66%; остаток упаривают при 0° досуха, растворяют в 5 *мл* эфира и 5 *мл* спирта, выдерживают 1 час при —10°, отделяют **IV**, выход 12%, наконец остаток высаживают водой и экстрагируют эфиром. После

I, VI → II, VII, IX → III, VIII, X

I-III R=H; VI-VIII R=OH; IX, X R=C_9H_{17}

хроматографирования на Al_2O_3 и вымывания C_6H_6-петр. эфиром, 1 : 4, получают **V**, масло, $[\alpha]^{20}D$ +30 ± 4° (*c* 2,4; бзл.). **VI** облучают и обрабатывают, как описано выше для **I**, смесь динитробензоатов хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют *бис*-3,5-динитробензоат **VIII** (**XI**), выход 28%, т. пл. 155—160° (из бзл.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ —26 ± 2° (*c* 1; бзл.), при перекристаллизации из C_6H_6

образует сольват, т. пл. 115—120°, $[\alpha]^{20}D$ $-24 \pm 2°$ (*c* 1; бзл.). **XI** омыляют р-ром K_2CO_3-CH_3OH при 20° 4 часа, продукт после обычной обработки кристаллизуют, добавляя воду к метанольному р-ру и получают сольват **VIII** с 0,9 молекулой воды, т. пл. 110° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ $+41 + 2°$ (*c* 1; CH_3OH). Р-р 3 *г* **XI** в 50 *мл* C_6H_6 кипятят, как описано для **IV**, концентрируют, прибавляют эфир и выделяют **XI**, выход 78%; упаривают досуха в токе N_2 при $+5°$, экстрагируют эфиром и выделяют 0,1 *г* **XI**. Фильтрат концентрируют и получают *бис*-3,5-динитробензоат **VII** (**XII**), выход 12%, сольват с 0,25 C_6H_6, т. пл. 171—172° (из C_6H_6-эф.-сп.), $[\alpha]^{20}D$ $+72 + 4°$ (*c* 0,5; бзл.). Омыление **XII** р-ром K_2CO_3-CH_3OH при $\sim 20°$, 4 часа, в C_6H_6, р-ре дает **VII**, т. пл. 110° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{20}D$ $+8 \pm 4°$ (*c* 0,5; CH_3OH). М. Бурмистрова

18081. **Строение фотоизопирокальциферола. Добен, Фонкен** (The structure of photoisopyrocalciferol. Dauben William G., Fonken Gerhard J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2971—2972 (англ.)

Приведены доказательства строения фотоизопирокальциферола (**I**). При окислении **I** превращается в ненасыщ. кетон (**II**), не содержащий конъюгированных связей, т. пл. 80—81°, который при восстановлении $LiAlH_4$ дает **I**. Образующаяся при озонировании ацетата **I** трехосновная к-та, т. пл. 273—275°, легко превращается в циклич. ангидрокарбоновую к-ту, т. пл. 243—244°. При ступенчатом гидрировании **I** дает дигидроспирт, т. пл. 58—59,5°, и тетрагидроспирт (**III**), т. пл. 51—52,5°, причем сначала гидрируется двойная связь, находящаяся в цикле. Все полученные соединения устойчивы по отношению к HCl в $CHCl_3$. Эти данные подтверждают наличие в **I** двойных связей в положениях $C_{(6)}$, $C_{(7)}$ и $C_{(22)}$, $C_{(23)}$, а также циклобутанового кольца и отсутствие в **I** циклопропановой структуры. Окисление **III** CrO_3 в CH_3COOH при 0° приводит к насыщ. кетону (**IV**), т. пл. 47—48,5°. При окислении **III** или **IV** CrO_3 в CH_3COOH при 70° с последующей обработкой CH_2N_2 образуется диэфир, т. пл. 65—66,5°, что показывает присутствие по меньшей мере одной соседней метиленовой группы. **IV** при действии надбензойной к-ты дает лактон, т. пл. 71—73°, который омыляют в оксикислоту (**V**), т. пл. 172—173°. Окисление **V** CrO_3 в CH_3COOH при 60° приводит к той же двухосновной к-те, которая образуется непосредственно из **IV**, что показывает отсутствие заместителей в α-положении к карбонильной группе. **II** при обработке спирт. щелочью превращается в некристаллизующийся $\Delta^{4,6}$-диенон-3 (**VI**) ряда изопирокальциферола (**VII**); семикарбазон, т. пл. 221—223°; **VI** может быть получен непосредственно из **VII**, при его окислении с последующей изомеризацией. **I** при нагревании в C_2H_5OD при 160° превращается в **VI**, не содержащий D. Подобные превращения фотопирокальциферола показывают, что он обладает аналогичной **I** структурой, отличающейся стереохим. конфигурацией в положении $C_{(9)}$ — $C_{(10)}$). М. Бурмистрова

18082. **Получение и свойства некоторых диоксолановых производных желчных кислот. Каган, Жак** (Préparation et propriétés de quelques dioxolanes dérivés d'acides biliaires. Kagan Henri B., Jacques Jean), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 699—704 (франц.)

Показано, что в поликетоновых желчных к-тах 3-CO-группа активно блокируется этиленгликолем, что позволило осуществить новый синтез дегидролитохолевой к-ты (**I**) и 7α-окси-3-кетохолановой к-ты (**II**). В горячий р-р 10,3 *г* $NaHCO_3$ в 250 *мл* воды добавляют порциями 56,15 *г* холевой к-ты (сольват с 1 молекулой сп.). После отгонки спирта р-р доводят до 1250 *мл*, охлаждают, вносят 70 *г* $NaHCO_3$ и окисляют 62,4 *г* Br_2 (2,5 часа, от -1 до $+3°$). Получают 3,7,12-трикетохолановую к-ту (**III**), выход 74%, т. пл. 239° [из метоксиэтанола (**IV**)]. К 20 *мл* CH_3OH, содержащего 1 каплю H_2SO_4 или 20 *мг* $C_7H_7SO_3H$, добавляют 2 *г* **III**, выделяют 0,87 *г* метилового эфира (МЭ) 3,3-диметокси-7,12-дикетохолановой к-ты (**V**), т. пл. 141—143°, и 0,5 *г* МЭ **III** (**VI**), т. пл. 242—243°. При нагревании 2 *г* **V** с 15 *мл* CH_3CO_2H получают 1,4 *г* **VI**. При нагревании 5 *г* **VI** в 50 *мл* диоксана с 5 *мл* этиленгликоля (**VII**) в присутствии 10 *мг* **IV** в течение 1,5 часа получают МЭ 3-этилендиокси-7,12-дикетохолановой к-ты (**VIII**), выход 3,3 *г*, т. пл. 162—163° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ $+46,8°$ (*c* 3,3). Аналогично из 10 *г* **III** получают 3-этилендиокси-7,12-дикетохолановую к-ту (**IX**), выход 8,53 *г*, т. пл. 222—222,5° (из **IV**), $[\alpha]D^{26}$ $+47,3$ (*c* 3,2). Омыление 0,43 *г* **VIII** в 10 *мл* **IV** с 0,4 *мл* 10 н. щелочи в 5 *мл* воды (5 мин., 100°) дает **IX**, выход 0,3 *г*. Р-р 3 *г* **IX** в 7,5 *мл* 95%-ного гидразингидрата, 4,5 *г* NaOH и 45 *мл* диэтиленгликоля нагревают 30 мин. при 140—145°, затем т-ру в течение 2 час. поднимают до 190—192° (но не выше 195°) и поддерживают 4,75 часа. После обычной обработки получают 3-этилендиоксихолановую к-ту (**X**), выход 1,3 *г*, т. пл. 184—185° (из водн. диоксана), $[\alpha]^{26}D$ $+33,1°$ (*c* 4,3), МЭ, т. пл. 160—161° (из CH_3OH и диоксана), $[\alpha]^{20}D$ $+33,1°$ (*c* 2,6). Р-р 1,7 *г* **X** в 15 *мл* CH_3COOH и 2,5 *мл* HCl кипятят 5 мин., получают **I**, выход 78,8%, т. пл. 138—139° (из циклогексана), $[\alpha]^{26}D$ $+33,3°$ (*c* 3,1), МЭ, т. пл. 116—118° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ $+32,9°$ (*c* 3,1), оксим МЭ, т. пл. 147—148°. Из 3 *г* 3,12-дикетохолановой к-ты получают, как описано выше, 3-этилендиокси-12-кетохолановую к-ту, т. пл. 188—193 и 197—205°, $[\alpha]D$ $+90°$ (*c* 1,0). Из 0,5 *г* МЭ Δ^6-3,12-дикетохоленовой к-ты аналогично получают МЭ 3-этилендиокси-Δ^6-12-кетохоленовой к-ты, выход 77%, т. пл. 117—118,5° (из водн. **IV**), $[\alpha]^{22}D$ $+62,6°$ (*c* 1,7). При окислении 15 *г* 7-ацетата МЭ холевой к-ты с помощью 6,5 *г* CrO_3 в CH_3CO_2H получают 7-ацетат МЭ 7α-окси-3,12-дикетохолановой к-ты, выход 13,5 *г*, т. пл. 162—166°, а из него — 7-ацетат МЭ 3-этилендиокси-7α-окси-12-кетохолановой к-ты (**XI**), выход 69%, т. пл. 152—154°, $[\alpha]^{21}D$ $+66,7°$ (*c* 1,32). При кипячении 0,91 *г* **XI** в 15 *мл* **IV** с 5 *мл* 2 н. щелочи получена 3-этилендиокси-7α-окси-12-кетохолановая к-та, выход 0,73 *г*, т. пл. 222—226° (из **IV**), $[\alpha]^{20}D$ $+73,6°$ (*c* 0,86). 2,5 *г* **XI** восстанавливают по Кижнеру, как описано выше, получают некристаллизующийся аморфный осадок 3-этилендиокси-7α-оксихолановой к-ты (**XII**). При нагревании 0,5 *г* **XII** с 5 *мл* HCOOH (2 часа, 60°) получают формиат 3-кето-7α-оксихолановой к-ты (**XIII** — к-та), т. пл. 182—184° (из **IV**), $[\alpha]^{15}D$ $+6,5°$ (*c* 0,62). Омыление формиата **XIII** спирт. р-ром щелочи и последующее метилирование CH_2N_2 дали МЭ **II**, т. пл. 124—125°, $[\alpha]^{15}D$ $+15,2°$ (*c* 1,57). При восстановлении 0,55 *г* формиата **XIII** в 15 *мл* CH_3OH с 0,15 *г* KBH_4 получают 7-формиат 3α,7α-диоксихолановой к-ты (**XIV** — к-та), т. пл. 112—114° (из сп.), $[\alpha]^{16}D$ 0°. Нагреванием 0,2 *г* **XIV** с 5 *мл* HCOOH (2 часа, 60°) получают диформиат **XIV**, выход 80 *мг*, т. пл. 134—138° (из CH_3OH). И. Зарецкая

18083. **$\Delta^{1,3,5}$-Эстратриендиол-3,16β-он-17 и родственные соединения. Биггерстафф, Галлагер** (3,16β-dihydroxy-$\Delta^{1,3,5}$-estratrien-17-one and related compounds. Biggerstaff W. R., Gallagher T. F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1220—1222 (англ.)

Описано получение $\Delta^{1,3,5}$-эстратриендиол-3,16β-она-17

(I) и его диацетата (II), а также восстановление II в $\Delta^{1,3,5}$-эстратриентриол-3,16β,17β (III). К р-ру 2,0 *г* диацетата енольной формы эстрона (IV) в 40 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 2,50 *г* $Pb(OCOCH_3)_4$; смесь выдерживают при $\sim$20° до отрицательной р-ции на $Pb(OCOCH_3)_4$ (18 час.) и из продуктов р-ции (A) хроматографированием на Al_2O_3 выделяют IV, выход 0,151 *г*; II, выход 42%, т. пл. 148—149° (из петр. эф.) (полиморфная форма II, т. пл. 140—141,5°), $[\alpha]^{24}D$ +130,4° (сп.) и 3-ацетат $\Delta^{1,3,5}$-эстратриендиол-3,17β-она-16 (V) (вымывание CH_3OH), т. пл. 166—177° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{28,5}D$ —68,7° (хлф.). При гидролизе II получают I, т. пл. 219—221° (из сп.), $[\alpha]^{26}D$ +173,7° (сп.). Р-р 100 *мг* II в 25 *мл* абс. эфира медленно прибавляют к суспензии 100 *мг* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира; смесь кипятят 2 часа и выделяют III, выход 78%, т. пл. 281—289°; III получен также восстановлением 17-ацетата V. Методом противоточного распределения показано, что при аналогичном восстановлении смеси A наряду с III образуется незначительное кол-во 16-эпимера III (VI). Обнаружить среди продуктов восстановления II 17-эпимер III не удалось. Напротив, превращение диацетата $\Delta^{1,3,5}$-эстратриендиол-3,16α-она-17 (VII) в VI сопровождается образованием 10% $\Delta^{1,3,5}$-эстратриентриола-3,16α,17α. Диацетат VII (VIII) получен обработкой 1,0 *г* диацетата 16α,17α-эпокси-$\Delta^{1,3,5}$-эстратриендиола-3,17β 25 *мл* 6 н. H_2SO_4 в 150 *мл* CH_3OH ($\sim$20°, 3 дня), выход 91%, т. пл. 205—206,5° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{28,5}D$ +168,8° (сп.). Приведены данные ИК-спектров для I, II и VIII. В. Коптюг

18084. Синтез метиленовых стероидных соединений по реакции Виттига. Зондхеймер, Мехаулам (Synthesis of steroidal methylene compounds by the Wittig reaction. Sondheimer Franz, Mechoulam Raphael), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 5029—5033 (англ.)

Показано, что насыщ. и α,β-ненасыщ. стероидные кетоны (СК) в условиях р-ции Виттига, т. е. при кипячении с $(C_6H_5)_3P{=}CH_2$ (I) в тетрагидрофуране, превращаются в соответствующие метиленовые производные (МП). Метод применим и к в-вам, содержащим окси- и ацетоксигруппы. I получают действием C_4H_9Li на бромид метилтрифенилфосфония (II). 9 *мл* 1 н. эфирного р-ра C_4H_9Li прибавляют при размешивании к суспензии 10 ммолей II (см. РЖХим, 1955, 34535) в 50 *мл* эфира; смесь встряхивают 2 часа в атмосфере N_2, обрабатывают р-ром СК в 50—100 *мл* эфира, встряхивают еще 4 часа и оставляют на 12 час.; эфир отгоняют, добавляя одновременно тетрагидрофуран; полученную смесь кипятят 6 час., разбавляют водой и извлечением эфиром выделяют МП, которое очищают перекристаллизацией или хроматографией на Al_2O_3. Перечисляются СК, кол-во II в молях, МП, выход в %, т. пл. в °C и $[\alpha]D$: холестанон-3, 3, 3-метиленхолестан, 69, 64—65 (из CH_3OH), +24°; андростанол-17β-он-3, 3, 3-метиленандростанол-17β (IIa), 38, 149—150 (из CH_3OH), +8°; ацетат гекогенина, 7,5, 12-метилентигоенин (после омыления), 51, 234—235° (из ацетона), —20°; андростанол-3β-он-17, 3 (или 5), 17-метиленандростанол-3β (III), 32 (или 58), 144—145 (из CH_3OH), +12°; Δ^5-андростенол-3β-он-17 (IV), 3,17-метилен-Δ^5-андростенол-3β (V), 36, 132—133 (из CH_3OH), —66°; ацетат IV, 3, V (после омыления), 27; 3-тетрагидропираниловый эфир IV, 3, V, (после обработки к-той), 44; Δ^5-прегненол-3β-он-20, 4, 20-метилен-Δ^5-прегненол-3β, 35, 133—134 (из CH_3OH), —59°; Δ^4-холестенон-3, 5, 3-метилен-Δ^4-холестен (VI), 80, 72—73° (из ацетона), +140°; тестостерон, 5,3-метилен-Δ^4-андростенол-17β (VII), 57, 137—138° (из CH_3OH), +168°; ацетат 7-кетохолестерина, 5, 7-метиленхолестерин, 40, 83—84 (из сп.), —188°; ацетат $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-он-20, 5, ацетат 20-метилен-$\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β (после ацетилирования), 48, 124,5—126 (из CH_3OH), —76°. Показано, что III и VI, полученные по описанным ранее методам, сильно загрязнены. Для подтверждения строения III окислен действием CrO_3 в C_5H_5N ($\sim$20°, 12 час.) в 17-метиленандростанон-3, т. пл. 130—131,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +41°; а VI (0,15 *г*) изомеризован кипячением с 1 *мл* конц. HCl в 35 *мл* спирта (2 часа) в 3-метил-$\Delta^{3,5}$-холестадиен, выход 0,13 *г*, т. пл. 79—80°, $[\alpha]D$ —132°. В тех же условиях IIa изомеризуется в 3-метил-$\Delta^{3,5}$-андростадиенол-17β, выход 70%, т. пл. 128—130° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —175°. Для полученных в-в приведены данные УФ- и ИК-спектров. Сопоставлены MR_D для СК и соответствующих МП. Все $[\alpha]D$ измерены при 20—25° в $CHCl_3$. В. Коптюг

18085. Селеновые производные $\Delta^{1,4}$-3-кетостероидов. Флори, Рестиво (Selenium derivatives of $\Delta^{1,4}$-3-ketosteroids. Florey K., Restivo A. R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 406—409 (англ.)

При взаимодействии Δ^4-3-кетостероидов с SeO_2 (I) образуются $\Delta^{1,4}$-3-кетостероиды и (или) их моноселеновые производные (СП), причем первые не являются промежуточными продуктами при образовании СП. Устойчивость СП к действию к-т и щелочей, а также к гидрированию указывает на эфирный характер связей селена. 2 *г* Δ^4-холестенона-3 кипятят 1 час с 2 *г* I в 40 *мл* CH_3COOH, продукт р-ции хроматографируют на 100 *г* Al_2O_3 (промыта к-той) и смесью гексана и C_6H_6 (1 : 4) вымывают селено-$\Delta^{1,4}$-холестадиенон-3 (II), выход 17%, т. пл. 187—188° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +25° (*c* 0,87; хлф.). Аналогично из 2 *г* ацетата тестостерона (III) и 2 *г* I получают 795 *мг* ацетата селено-Δ^1-дегидротестостерона (IV), т. пл. 154—157° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{25}D$ +125° (*c* 0,62; хлф.); из 2 *г* ацетата 9α-фторгидрокортизона и 1 *г* I — 6,5 *мг* ацетата Δ^1-дегидро-9α-фторгидрокортизона; из 2,0 *г* ацетата гидрокортизона и 1,0 *г* I — смесь 21-ацетата $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β,17α,21-диона-3,20 (V), выход 6—8%, т. пл. 237—239° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ +112° (диоксан), и СП V (VI), выход 111 *мг*, т. пл. 298—300° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{25}D$ —204,6° (*c* 0,71; диоксан). IV получен также при проведении р-ции в кипящей смеси C_6H_6 и воды (выход 35%) и в кипящем диоксане. 750 *мг* тестостерона и 750 *мг* I кипятят 55 час. в смеси 23 *мл* C_6H_6 и 0,37 *мл* воды, из продуктов р-ции хроматографией на 35 *г* Al_2O_3 выделяют 1-дегидротестостерон (VII, вымывание смесью C_6H_6 и эфира, 1 : 1), выход 12%, т. пл. 173—174°, $[\alpha]^{25}D$ +26,8° (*c* 0,76; хлф.), и СП V (VIII, вымывание смесью эфира и этилацетата, 1 : 1), т. пл. 273—275° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —46° (*c* 0,54; хлф.). VIII получен также при кипячении 2 часа 107 *мг* IV с 50 *мг* K_2CO_3 в 10 *мл* спирта и 0,5 *мл* воды, выход 47 *мг*. IV (300 *мг*) при нагревании с 100 *мг* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 17 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (100°, 4 часа) перегруппировывается в диацетат (IX), выход 215 *мг*, т. пл. 245—247° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +130° (*c* 0,75; хлф.), при омылении которого (200 *мг*) кипячением 75 мин. с 2%-ным р-ром KOH в CH_3OH получают фенолоспирт (X), выход 81 *мг*, т. пл. 213—214° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +638° (*c* 0,58; хлф.). II (200 *мг*) при кипячении со скелетным Ni в спирте и C_6H_6 дает смесь в-в, из которой хроматографией на Al_2O_3 выделен $\Delta^{1,4}$-холестадиенон-3 (XI), выход 25 *мг*, т. пл. 108—110° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ +29,3° (*c* 0,82; хлф.). При окислении IV (100 *мг*) 0,15 *мл* 50%-ного р-ра H_2O_2 в 1 *мл* CH_3COOH при $\sim$20° образуется соответствующий селеноксид (XII, в виде моногидрата), выход 43 *мг*, т. пл. 155—157° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ —44°

(c 0,51; хлф.). XII при действии водн. р-ра $NaHSO_3$ дает IV. При пиролизе II (370°) образуется смесь в-в, не содержащих Se. Для II — XII приведены данные УФ- и ИК-спектров. В. Коптюг

18086. Микробиологическое окисление C_{19} стероидов в положениях 1 и 2. Додсон, Голдкемп, Мьюр (Microbiological hydroxylation of C_{19}-steroids at positions C-1 and C-2. Dodson R. M., Goldkamp Arthur H., Muir R. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3921 (англ.)

При ферментативном окислении Δ^4-андростендиона-3,17 одним из видов *Penicillium* получены Δ^4-андростанол-1α-дион-3,17 (I), т. пл. 218—221°, [α]D +184° (хлф.), и Δ^4-андростенол-2β-дион-3,17 (II), т. пл. 143—145°, [α]D —36,8° (хлф.). При аналогичном окислении дегидроэпиандростерона образуются I и 1α-оксидегидроэпиандростерон (III), т. пл. 275—277,5°, [α]D +10,6° (хлф.). Строение II подтверждено величиной мол. вращения, данными УФ-спектра, получением ацетата II, т. пл. 157—158°, [α]D —5,9° (хлф.), и эпимеризацией последнего при нагревании с CH_3COOK в лед. CH_3COOH в ацетат 2-эпимера II, т. пл. 209—211°, [α]D +146,8 (хлф.). Строение I подтверждено превращением ацетата I, т. пл. 112,5—113,5°, [α]D +191,7° (хлф.), при обработке разб. р-ром $NaOH$-CH_3OH в известный $\Delta^{1,4}$-андростадиендион-3,17 (IV), т. пл. 139—140°. Строение III доказано окислением по Оппенауэру в IV и гидрированием II в андростандиол-1α,3β-он-17 (V), т. пл. 202—203,5°, [α]D +88,2° (хлф.), с последующим восстановлением V при помощи $NaBH_4$ в андростантриол-1α,3β,17β, т. пл. 238—239°, [α]D +20,2° (хлф.), идентичный полученному при восстановлении 1α,2α-оксидоандростандиона-3,17. При восстановлении III при помощи $NaBH_4$ или $LiAlH_4$ образуется Δ^5-андростентриол-1α,3β,17β, т. пл. 212—213°, [α]D —54,8° (хлф.); триацетат, т. пл. 179—181°. Ацетилирование III дает 3-ацетат, т. пл. 243—244°, [α]D —6,7° (хлф.), окисляющийся CrO_3 в пиридине в ацетат Δ^5-андростенол-3β-она-1,17 (VI), т. пл. 156—157,5° [α]D +40,7° (хлф.); при восстановлении VI $NaBH_4$ образуется Δ^5-андростентриол-1β,3β,17β, т. пл. 270—278°; триацетат, т. пл. 147,5—147,5°, [α]D —32,4° (хлф.), которые идентичны с соответствующими соединениями, полученными из рускогенина (РЖХим, 1958, 14641). М. Бурмистрова

18087. Стероидные амины. III. 16α-аминозамещенные прегнаны. Гулд, Шапиро, Финкенор, Грун, Хершберг (Steroidal amines. III. 16α-amino-substituted pregnanes. Gould David, Shapiro Elliot L., Funckenor Lawrence E., Gruen Fred, Hershberg E. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3158—3163 (англ.)

С целью синтеза аналогов различных стероидных алкалоидов типа рубийервина (I), имеющего аминозаместитель при C(16), исследовано присоединение различных аминов к $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-ону-20 (II). Первичные алкил- и циклоалкиламины (за исключением анилина) легко присоединяются к II в присутствии сильных оснований. Из вторичных аминов присоединяются только диметиламин, пирролидин, пиперидин, морфолин, β и γ-пипеколин. Найдено также, что первичные алкиламины, имеющие разветвленные радикалы, присоединяются лишь частично, да и то с большим трудом. Третичные и четвертичные аминостероиды получаются путем алкилирования соответствующих аминостероидов, однако полученные продукты очень неустойчивы и легко разлагаются при перегонке или при нагревании (60°) в присутствии спирта. Этерификация аминостероидов требует очень мягких условий, так как в противном случае имеет место деаминирование. Показано также, что аминозаместитель при C(16) имеет α-конфигурацию. Таким образом 16α-пиперидин-Δ^5-прегненол-3β-он-20 (III) и 16α-(3-метилпиперидин)-Δ^5-прегненол-3β-он-20 (IV) отличаются от I стереоконфигурацией C(17)-N-связи. III и IV обладают фармакологич. активностью подобной активности I, а также активностью типа йервина и вератрамина. Р-ция обычно проводится в среде амина (4—10-кратный избыток), продолжительность нагревания зависит от скорости присоединения аминов. Возможно разбавление амина диоксаном, тетрагидрофураном, C_5H_5N или *трет*-бутанолом. Катализатором служит 25—50%-ный р-р KOH (0,1—0,25 моля), тритон B и четвертичные аммониевые основания. Этим методом получены: 16α-метиламин-Δ^5-прегненол-3β-20-он (Δ^5-прегненол-3β-20-он, V), т. пл. 166,5—167,5°, [α]^{25}D —22,6; 16α-этиламин-V, т. пл. 113,4—115,4°, [α]^{25}D —23,2°; 16α-*н*-пропиламин-V, т. пл. 85—88°, [α]^{25}D —21,8°; 16α-изопропиламин-V, т. пл. 133—135°, [α]^{25}D —26,4°; хлористоводородная соль 16α-аллиламин-V, т. пл. 247—248,3 (разл.), [α]D +10,5; 16α-*н*-бутиламин-V, т. пл. 106—108°, [α]D —25°; 16α-*изо*-бутиламин-V, т. пл. 108—110°, [α]D —27,6°; 16α-*втор*-бутиламин-V, т. пл. 120—122°, [α]D —32,2°; 16α-*н*-амиламино-V, т. пл. 124,5—126°, [α]D —20,6°; 16-α-*изо*-амиламин-V, т. пл. 130—133°, [α]D —23,6°; 16-α-*н*-гексиламин-V, т. пл. 111,4—112,6°, [α]D —23,3°; 16-α-*изо*-гексиламин-V, т. пл. 124—126°, [α]D —18,1°; хлористоводородная соль 16α-*изо*-гексиламин-V, т. пл. 251—252° (разл.), [α]D +9,3°; 16α-(2′-этилгексиламин)-V, т. пл. 102,5—105°, [α]D —20,6°; 16α-бензиламин-V, т. пл. 148—150°, [α]D —38,8°; 16α-диметиламин-V, т. пл. 204—205,5°, [α]D —19°; 16α-пирролидин-V, т. пл. 145—147°, [α]D —17,6°; 16α-морфолин-V, т. пл. 180—181°, [α]D —11,8°. Хлористоводородные соли аминов получались либо путем обработки р-ров аминостероида в C_6H_6 эфирным р-ром HCl, либо при обработке метанольных или ацетоновых р-ров аминостероидов конц. HCl. Смесь 1 *г* ацетата II, 4 *мл* пиперидина, 0,25 *г* 86%-ного KOH и 0,3 *мл* воды нагревали 2 часа при 100°, затем оставили на 12 час. при 20° и получили 1,15 *г* III, т. пл. 149—151° (сольват с C_6H_6), [α]^{25}D —20°; хлоргидрат III, т. пл. 240—242° (разл.), [α]D +8,7°. 3-эфиры III получались при действии хлорангидридов или ангидридов к-т в р-ре C_5H_5N. Смесь 5 *г* III, 20 *мл* пиперидина и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставили на 2 часа при 20° и получили 3-ацетат III, т. пл. 176—178°, [α]^{25}D —22°. Аналогичным образом получен 3-изобутират III, т. пл. 140—141°, [α]^{25}D —12,6°; 3-вератрат III (4 часа, 45—53°), т. пл. 154—155,5°, [α]^{25}D +18,6°. Смесь 5 *г* III в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятили 2,5 часа и получили 2,54 *г* ацетата II, т. пл. 176,2—177,2°. Смесь 5 *г* III, 25 *мл* пиперидина, 3 *г* $(CH_3)_2CHCOCl$ кипятили 20 час. и получили 4,5 *г* 3-изобутирата II, т. пл. 164—165°, [α]^{25}D —39,1°. Смесь 5 *г* 16α-бензиламин-V, 25 *мл* C_6H_6, 8 *мл* CH_3OH и 8 *г* CH_3J кипятили 1 час затем добавили р-р 0,4 *г* NaOH и 8 *г* CH_3J, кипятили еще 1 час, оставили на 12 час. при 20° и получили 4,5 *г* йодида 16α-(N,N-диметилбензиламмоний)-Δ^5-прегненол-3β-она-20, т. пл. 228—230° (разл.), [α]^{25}D +0° (85%-ный сп.). Смесь 5 *г* III, 25 *мл* C_6H_6, 8 *мл* CH_3OH и 3,5 *мл* CH_3J кипятили 1 час и получили 3,55 *г* 16α-(N-метилпиперидин)-Δ^5-прегненол-3β-он-20, т. пл. 271,5—272,5° (разл.), [α]^{25}D +18,4° (сп.). Р-р 2 *г* III в 50 *мл* лед. CH_3COOH гидрировали в присутствии 1,5 *г* 10%-ного Pd/C и получили 1,95 *г* 16α-пиперидинаплопрегнанол-3β-она-20, т. пл. 169,5—170,5°, [α]^{25}D +49,6° (сп.). Смесь 4 *г* III, 80 *мл* CH_3OH, 2 *мл* воды и 4 *г* $NaBH_4$ нагрели до кипения, оставили на 12 час. при 20° и получили 3,3 *г* 16α-пиперидин-Δ^5-прегнендиола-3β,20β, т. пл. 184—186°, [α]^{25}D —97,5°; хлоргидрат, т. пл. 292,5—293° (разл.), [α]^{25}D —43,7°; метилйодид, т. пл. 299—300° (разл.). Р-р 24 *г* III в 100 *мл* CH_3COOH гидрируют в присутствии 2 *г* PtO_2, фильтруют и фильтрат помещают в 2 *л* воды, содержащей 250 *г* KOH, осадок отфильтровывают и кипятят (1,5 часа) с

700 *мл* CH_3OH, 12 *г* KOH и 50 *мл* воды и получают 18,5 *г* 16α-пиперидиналлопрегнандиола-3β,20β (VI), т. пл. 178—180°, $[\alpha]^{25}D$ —55,2° и из маточного р-ра выделили еще, возможно, 20α-изомер, т. пл. 185—190°, $[\alpha]D$ —57°. Йодметилат VI, т. пл. 286—288 (разл.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 50884. С. Ананченко

18088. ***D*-гомоаннулирование 16α,17α-диокси-20-кетостероидов. Уэндлер, Тауб** (*D*-homoannulation of 16α : 17α-dihydroxy-20-keto steroids. Wendler N. L., Taub D.), Chemistry and Industry, 1957, № 37, 1237—1238 (англ.)

Показано, что *D*-гомоаннулирование производных прегнандиол-16α,17α-она-20 приводит к образованию 17а-кетонов, а не 17-кетонов, как сообщалось ранее (РЖХим, 1956, 43300). При гидроксилировании ацетата Δ^{16}-прегненол-3α-диона-11,20 (I) с $KMnO_4$ получен 3-ацетат прегнантриол-3α,16α,17α-диона-11,20 (II), т. пл. 186—188°; 16-ацетат, т. пл. 198—201°. Фильтрованием р-ра II в C_6H_6-этилацетата через нейтр. Al_2O_3 II изомеризуется с высоким выходом в *D*-гомо-17-метил-андростандиол-3α,17α-дион-11,17а (III), т. пл. 172—175° или 196—198°; 16-ацетат, т. пл. 215,5—217°. III получен с выходом 80—85% также при обработке H_2S или Na_2SO_3 продукта р-ции I с OsO_4. Строение III подтверждается окислением известного *D*-гомо-17-метил-Δ^{16}-андростенол-3α-диона-11,17а (IV) (РЖХим, 1957, 63634) с помощью OsO_4 в III, образованием ацетонида III, т. пл. 202—204°, превращением III в IV при нагревании мезилата III с NaJ в ацетоне при 100°, а также окислением III $KMnO_4$ в 3α-ацетат 11-кетоэтиобилиановой к-ты. При действии кипящего метанольного р-ра KOH на III получен *D*-гомо-17α-метил-$\Delta^{17(17a)}$-андростендиол-3α,17-он-16 (V R = H), т. пл. 274—276°; диацетат (Va R = CH_3CO), т. пл. 198,5—199,5°; хиноксалиновое производное V (Vб), т. пл. 236—240°. Строение V подтверждается окислением в кетокислоту (VI), полученную также окислением $KMnO_4$ продукта р-ции IV и CH_3MgJ. Приведены данные ИК-спектра для II и III и данные УФ-спектра для V, Va, б. Э. М.

18089. **16-гидроксилсодержащие стероиды. V. Синтез 16α-оксипроизводных 2α-метилстероидов. Бернстейн, Хеллер, Лителл, Столар, Ленхард, Аллен** (16-hydroxylated steroids. V. The synthesis of the 16α-hydroxy derivatives of 2α-methylsteroids. Bernstein Seymour, Heller Milton, Littell Ruddy, Stolar Stephen M., Lenhard Robert H., Allen William S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4555—4556 (англ.)

С целью исследования влияния 16α-оксигруппы на активность 2α-метилстероидов синтезированы 2α-метил-Δ^4-прегнентетраол-11β,16α,17α-21-дион-3,20 (I) и его 16α,21-диацетат (Ia), 16α,21-диацетат 2α-метил-Δ^4-прегнентриол-16α,17α-21-трион-3,11,20 (II), 9α-фтор-2α-метил-Δ^4-прегнентетраол - 11β,16α,17α,21 - дион - 3,20 (III) и его 16α,21-диацетат (IIIa). Показано, что I (проба на отложение гликогена в печени) обладает меньшей активностью, чем гидрокортизон, в то время как III и IIIa в два раза активнее последнего. II и Ia неактивны. Найдено также, что I, Ia и II неактивны при испытании на удержание Na, в то время как III и IIIa обладают небольшой активностью, значительно меньшей, чем дезоксикортикостерон. Гидролиз 21-ацетата 3,20-бисэтилендиокси-Δ^5-прегнентетраола - 11β,16α,17α,21 разб. CH_3COOH дает 21-ацетат-20-этилендиокси-Δ^4-прегнентетрол-11β,16α,17α,21-она-3, т. пл. 262—263°, $[\alpha]^{25}D$ +85° (IV). При обработке IV CH_3ONa и $(COOC_2H_5)_2$ в *трет*-бутаноле с последующим метилированием CH_3J и K_2CO_3 в ацетоне, удалением этоксиоксаллильной группы с CH_3ONa в CH_3OH и гидролизом разб. спирт. р-ром H_2SO_4 образуется I, т. пл. 201—203°, $[\alpha]^{25}D$ +145°. Ia, т. пл. 253—254°, $[\alpha]^{25}D$ +92°. При окислении Ia CrO_3 в C_5H_5N получается II, т. пл. 240,5—241,5°, $[\alpha]D$ +129°. При ацетилировании 3,20-бисэтилендиокси-Δ^5-прегнентетрола-11β,16α,17α,21 (V), образуется 16α,21-диацетат V, т. пл. 129—135°, $[\alpha]^{25}D$ —61,5°, при обработке которого $POCl_3$ в C_5H_5N получается 16α,21-диацетат 3,20-бисэтилендиокси-$\Delta^{5,9(11)}$-прегнадиентриол-16α,17α,21 (VI), т. пл. 221—224°, $[\alpha]^{25}D$ —48°. Гидролиз VI разб. CH_3COOH дает 16α,21-диацетат 20-этилендиокси-$\Delta^{4,9(11)}$-прегнадиентриол-16α,17α,21-он-3 (VII), т. пл. 184,5—186° $[\alpha]D$ ±0°. При обработке VII по методу, описанному для получения I, образуется 2α-метил-$\Delta^{4,9(11)}$-прегнадиентриол-16α,17α,21-дион-3,20 (VIII), т. пл. 203—207°, $[\alpha]^{25}D$ +103°; 16α,21-диацетат VIII (VIIIa), т. пл. 221,5—224°, $[\alpha]^{25}D$ +104°. При действии на VIIIa N-бромацетамида в 10%-ной $HClO_4$ в диоксане образуется бромгидрин, т. пл. 131—134°. При обработке последнего CH_3COOK в ацетоне получается соответствующая 9β,11β-окись, т. пл. 222—223°, $[\alpha]^{25}D$ —34°, которая при действии HF дает IIIa, т. пл. 140—200°. При омылении IIIa р-ром KOH образуется III, т. пл. 231—234°, $[\alpha]^{25}D$ +115° (C_5H_5N). Все $[\alpha]D$, кроме последнего, измерены в $CHCl_3$. Приведены данные ИК-спектров полученных в-в. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 4766. С. Ананченко

18090. **Стевиозид. IV. Доказательство того, что стевиозид является софрозидом. Вис, Флетчер** (Stevioside. IV. Evidence that stevioside is a sophoroside. Vis Erik, Fletcher Hewitt G., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4709—4710 (англ.)

Обработка стевиозида (I) (РЖХим, 1956, 25757, 25758) щелочью приводит к отщеплению 1 молекулы глюкопиранозы и образованию стевиолбиозида (II). Ацетилирование 2,5 *г* II в C_5H_5N с помощью $(CH_3CO)_2O$ сначала при —70°, затем нагреванием до 20°, а через 20 час. нагреванием при 60° (4 часа), приводит к 3,6 *г* аморфного гептаацетата II (III), $[\alpha]^{20}D$ —24,3° (*с* 4,85; лед. CH_3COOH), —28,3° (*с* 4,26; сп.), очищ. осаждением пентаном из изопропилового эфира. Р-р 65 *мг* III в лед. CH_3COOH обрабатывают (36 час, 20°) 30%-ным р-ром HBr (газ) в лед. CH_3COOH. Выпадает 15 *мг* α-ацетобромсофрозы (3,4,6-три-0-ацетил-2-0-(тетра-0-ацетил-β-*D*-глюкопиранозил-α-*D*-глюкозилбромид) (IV), т. пл. 195—197° (из CH_2Cl_2-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +94,2° (*с* 0,43; хлф.). Нагревание (100°, 1 час) IV в лед. CH_3COOH в присутствии CH_3COOAg приводит к октаацетату β-софрозы, т. пл. 192° (из CH_2Cl_2-пентана). Таким образом II, а следовательно, и I являются софрозидами. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 68433. Г. Сегаль

18091. **О сердечных гликозидах. VIII. О моно- и *бис*-дигитоксозиде дигитоксигенина, гитоксигенина и гиталоксигенина. Кайзер, Хак, Шпинглер** (Über Herzglykoside. VIII. Über die Mono- und Bis-digitoxiside des Digitoxigenins, Gitoxigenins und Gitaloxigenins. Kaiser Fritz, Haack Erich, Spingler Helmut), Liebigs Ann. Chem., 1957, 603, № 1—3, 75—88 (нем.)

Хроматографированием на бумаге показано, что тригликозиды, выделенные из листьев *Digitalis purpurea* как при осторожном кислом гидролизе, так и в условиях хроматографирования в присутствии $HCONH_2$, претерпевают ступенчатое расщепление с образованием генинов, моно- и *бис*-гликозидов. Из водн. экстракта листьев с помощью многократной хроматографии на Al_2O_3 и на пропитанной $HCONH_2$ целлюлозе выделены: монодигитоксозид (I) дигитоксигенина (II), т. пл. 181—184° (из петр. эф.); *бис*-дигитоксозид II (III), т. пл. 187—190° (из петр. эф.); монодигитоксозид (IV) гиталоксигенина (V), т. пл. 179—182° (из эф.); *бис*-дигитоксозид V (VI), т. пл. 195—197° (из эф.);

монодигитоксозид (VII) гитоксигенина (VIII), т. пл. 216—218° (из ацетона-петр. эф.), *бис*-дигитоксозид VIII (IX), т. пл. 195—197° (из ацетона-эф.). В среднеевропейских растениях содержание I и III составляет 0,0015—0,003%; IV, VI, VII и IX— ~0,0003—0,001%, в южноевропейских растениях содержание I и III повышается до 0,01%. Растения *Digitalis lanata* и *Digitalis thapsi* также содержат указанные в-ва, однако в них выше содержание тридигитоксидов: дигитоксина (X) и гитоксина (XI). Для сравнения все указанные моно- и *бис*-гитоксиды были получены осторожным кислым гидролизом X, XI и гиталоксина с последующим хроматографированием. Приведены кривые ИК-спектров I—III и X, данные об УФ-спектрах I, III, IV, VI, VII и IX. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 4770. Г. Сегаль

18092. Дитерпеновые алкалоиды. Шнейдер (Diterpen-Alkaloide. Schneider Woldemar), Arzneimittel-Forsch., 1957, 7, № 8, 485—495 (нем.; рез. англ.)

Обзор химии дитерпеновых алкалоидов. Обсуждается хим. родство групп алкалоидов аконитина, дельфинина и атизина с дитерпенами. Работами последних лет показано, что путем применения методов расщепления: изучения продуктов гидролиза, гидрирования, дегидрирования, окисления, а также изучения возможных при этом перегруппировок, применяя данные УФ- и ИК-спектров и рентгеновского анализа структуры кристаллов исследуемых алкалоидов, возможно установить стерич. строение алкалоидов этих групп. Рассмотрено биогенетич. взаимоотношение этих алкалоидов и дитерпенов. Библ. 76 назв. К. Уткина

18093. Колхицин и родственные соединения. Часть XV. Синтетические исследования. Бьюкенен, Сатерленд (Colchicine and related compounds. Part XV. Synthetic studies. Buchanan G. L., Sutherland J. K.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2334—2337 (англ.)

Описан синтез 5-ацетамидо-4-оксо-2',3',4'-триметоксибензоциклогептена (I). Кетон I является возможным исходным в-вом для предполагаемого синтеза колхицина. Из пурпурогаллина получали катион тропилия и восстанавливали его до 4-оксо-2',3',4'-триметоксибензоциклогептадиена-1,6 (II) (РЖХим, 1956, 46783). В качестве побочного продукта получили 4-дезоксо-II (III). Из II нитрозированием получили хлоргидрат 5-изонитрозо-II (IV), каталитич. гидрирование которого после ацетилирования привело к I. Строение I подтверждено синтезом, исходя из II через 4-енольную форму 5-кето-II (V) и оксим бензилового эфира V (VI). Из VI после гидрирования и ацетилирования получили I. При действии щелочи на IV получается производное дигидропиразина (VII). Приведены кривые УФ-спектров, подтверждающие предлагаемое строение IV. Из продукта восстановления сульфата 4, 2',3',4'-тетраметоксибензоциклогептатриенилия были выделены II, т. пл. 70—72° (из циклогексана), и III, т. кип. 165—170°/0,08 *мм*. При гидрировании V получен 2',3',4'-триметоксибензациклогептен, т. кип. 155—160° (баня)/0,3 *мм*, т. пл. 44—48°. 3,6 *г* II в 50 *мл* эфира охлаждали льдом и обрабатывали сухим HCl, по каплям прибавляя 4 *г* амилнитрита в 20 *мл* эфира, получен IV, т. пл. 206—208° (разл.). При действии на IV формалина получили в-во $C_{15}H_{15}O_5N$, красные иглы, т. пл. 168—170° (из сп.). 1 *г* IV в 20 *мл* этанола гидрировали над 200 *мг* PtO_2 до поглощения 3 молей H_2. Остаток из фильтрата нагревали 10 мин. с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, получен I, 617 *мг*, т. пл. 157—159° (из ацетона); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 260—261° (разл.; из CH_3COOH); VII, т. пл. 230° (разл.; из сп.). 120 *мг* V в 15 *мл* CH_3OH, содержащего 11 *мг* Na и 500 *мг* $C_6H_5CH_2Br$ (12 час. выдержки) дали бензиловый эфир V, т. пл. 98—100°, который превращен в VI, т. пл. 171—172°. Часть XIV см. РЖХим, 1957, 8197. В. Киселев

18094. Колхицин и родственные соединения. Часть XVI. Окисление колхицеина перйодатом. Ахмад, Бьюкенен, Кук (Colchicine and related compounds. Part XVI. Periodate oxidation of colchiceine. Ahmad K., Buchanan G. L., Cook J. W.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3278—3280 (англ.)

Кислота (I) $C_{21}H_{23}O_8N$, являющаяся продуктом перйодатного окисления колхицеина (II) (Meyer K., Reichstein, Pharm. Acta Helv., 1944, 19, 127), помимо карбоксильной группы содержит лактонное кольцо. Кроме того, установлено наличие двух двойных связей. Указанные факты говорят за то, что свойства I могут быть хорошо выражены ф-лами (III) или (IV).

УФ- и ИК-спектры подтверждают эту точку зрения. I, т. пл. 230° (разл.; из сп.); метиловый эфир, т. пл. 93—94° (из метанола). К 34 *мг* I в 2 *мл* 10%-ного р-ра NaOH при 100° добавлено 0,2 *г* скелетного Ni после перемешивания при 100° в течение 1 часа в токе азота выделено в-во $C_{21}H_{27}O_8N$, т. пл. 256° (из метанола); метиловый эфир, т. пл. 174° (из метанола). Смешано 0,33 *г* трополона, 10 *мл* диоксана и 1,3 *г* HJO_4 в 4 *мл* воды. Через 4 дня из нейтр. фракции выделили йодоформ. В. Киселев

18095. Стереохимия пирролизидиновых алкалоидов. Часть II. Конфигурация ретронецина и родственных соединений. Фодор, Шаллаи, Дутка (The configuration of retronecine and of related compounds (Stereochemistry of pyrrolizidine alkaloids. Part II). Fodor G., Sallay I., Dutka F.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, 2, № 1-4, 80—84 (англ.)

Получены йодистый N-этоксикарбонилметил-О-ацетилретронеканолий (I), соответствующая N-уксусная к-та (II) и бетаин (III). Невозможность получения лактона из этих соединений указывает на 7 α-положение ацетилированной ОН-группы у $C_{(7)}$ в I, II и III, а также в ретронецине и платинецине. К 0,5 *мл* этилйодацетата прибавлено 0,364 *г* ацетилретронеканола в 2 *мл* CH_3OH. После стояния ~ 12 час. получен I, выход 44,5%, т. пл. 196°. 0,38 *г* I в 20 *мл* воды перемешивали с Ag_2O (из 0,4 *г* $AgNO_3$ и 0,12 *г* NaOH) 2 часа. Фильтрат нагревали при 140° 3 часа и упаривали в вакууме, получен III. К 0,2 *г* III прибавлено 10 *мл* HJ (к-ты), после упаривания в вакууме при 50—60° получено 0,121 *г* II (йодид), т. пл. 203—204°, 0,1 *г* II, 2 *мл* HJ (к-ты) нагревали 2 часа при 180°, действием $(C_6H_5)_4BNa$ выделен тетрофенилборат, т. пл. 103—104°. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 22539. Т. Платонова

18096. Строение аспидоспермина. Конрой, Брук, Раут, Силверман (The structure of aspidospermine. Conroy Harold, Brook Peter R., Rout

Mahendra K., Silverman Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1763—1764 (англ.)

Изучением спектра ядерного магнитного резонанса (ЯМР) алкалоида аспидоспермина (I) установлено наличие N-метильной и 3>CHN- и отсутствие >NCH_2-групп. При расщеплении по Брауну I не отщепляет CH_3Br и образует только бромцианамид (II), $C_{23}H_{30}O_2N_3Br$, т. пл. 178°, CHBr-группы в ЯМР-спектре отсутствуют. При кипячении с водн. спиртом II превращается в I, а с разб. к-тами — в дезацетиласпидоспермин. Под действием Zn-пыли в р-ре NH_4Cl в CH_3OH II превращается в цианамид, $C_{23}H_{31}O_2N_3$, т. пл. 188°. На основании полученных результатов предложены возможные ф-лы I и II. Л. Нейман

18097. Алкалоиды *Rauwolfia*. V. Стереохимические отношения некоторых индольных алкалоидов по их инфракрасным спектрам. Ньюсс, Боз (*Rauwolfia* alkaloids. V. Stereochemical correlation of some indole alkaloids from the infrared spectra. Neuss Norbert, Boaz Harold E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 1001—1006 (англ.)

Изучались ИК-спектры гетероиохимбановых алкалоидов (приведены кривые): арицина (I), резерпинина (II), изорезерпинина (III), резерпилина (IV), изорезерпилина (V), раумиторина (VI), тетрафиллина (VII), тетрагидроальстонина (VIII) и тетрагидросерпентина (IX), а также УФ-спектры VIII и IX (приведены кривые). Полученные данные согласуются с приведенными наиболее вероятными ф-лами. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 65070. Л. Нейман

I, II, V, VI, VII, IX имеют β-H у $C_{(15)}$. III, IV, VIII — α-H у $C_{(15)}$. I R = OCH_3, R' = H; II R = H, R' = OCH_3; III R = H, R' = OCH_3; IV и V R = R' = OCH_3; VI R = OCH_3, R' = H; VII R = H, R' = OCH_3, VIII и IX R = R' = H

18098. 3-дегидропроизводные некоторые индольных алкалоидов. Уэнкерт, Ройчаудхури (3-dehydro derivatives of some indole alkaloids. Wenkert Ernest, Roychaudhuri Dilip K.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1315—1317 (англ.)

Окислением иохимбана (I), *dl-алло*-I (II) и аймалицина (III) $(CH_3COO)_2Hg$ получены 3-дегидропроизводные (IV, V и VI соответственно), которые могут быть восстановлены до исходных в-в каталитически или $NaBH_4$. Устойчивость *эпи*-II к дегидрированию даже в более жестких условиях объясняется, по-видимому, стерич. факторами промежуточного комплекса окислителя. В этой связи обсуждается механизм р-ции на основании данных конформационного анализа β-карболиновых алкалоидов (РЖХим, 1956, 32620; 1957, 1050). Окисляли I—III в 5%-ной CH_3COOH 4 молями $(CH_3COO)_2Hg$ (60—90°; 2 часа). После удаления CH_3COOHg и HgS выделили перхлораты (выход 61—74%): IV, $C_{19}H_{23}N_2O_4Cl$, т. пл. 273—274°, $[\alpha]^{28}D$ +98,3° (CH_3OH); V, т. пл. 227—228°; VI, $C_{21}H_{23}N_2O_7Cl$, т. пл. 264—265°, $[\alpha]^{28}D$ +75,6° (CH_3OH). ИК-спектр 3230 (сл.), 1625 (ср.) и 1540 (ср.) $см^{-1}$. А. Беликов

18099. Химия палисандрового дерева. Выделение и строение анибина и 4-метоксипаракотоина. Морс, Готлиб, Дьерасси (The chemistry of rosewood. Isolation and structure of anibine and 4-methoxyparacotoin. Mors Walter B., Gottlieb Otto Richard, Djerassi Carl), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4507—4511 (англ.)

Из южноамериканского палисандрового дерева (род *Aniba*) выделены новый алкалоид анибин (I) $C_{11}H_9O_3N$ и нейтр. в-во, оказавшееся 4-метокси-6-пиперонил-α-пироном (4-метоксипаракотоином) (II). I содержит лактонную систему и 1 OCH_3-группу и представляет собой 4-метокси-6-(3'-пиридил)-α-пирон, что доказано образованием при кислом расщеплении I β-ацетоацетилпиридина (III), а при щел. расщеплении — K-соли (IV) $C_{10}H_7K_2NO_4 \cdot H_2O$, действие на которую к-ты также приводит к III. Строение II установлено получением из него при кипячении со щелочью пиперониловой к-ты (V) и 3,4-метилендиоксиацетофенона (VI). В тех же условиях при 20° образуется соль 1-пиперонилбутандион-1,3-карбоновая-4 к-ты (VII), при подкислении декарбоксилирующихся в 1-пиперонилбутандион-1,3 (VIII). Опилки (из *Aniba Duckei* или *A. rosaeodora*) исчерпывающе экстрагируют C_6H_6, бензольный р-р концентрируют и экстрагируют разб. HCl, подщелачиванием экстракта NH_3 осаждают I, выход 2,6%, т. пл. 179—180° (из сп.), $[\alpha]D$ 0° (*c* 0,1; CH_3OH); пикрат, т. пл. 199—201° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 205—230° (разл.; из сп.); йодметилат, т. пл. 233—236° (разл.; из CH_3OH). Из бензольного р-ра после промывки 3%-ным NaOH и водой выделяют II, очищаемый хроматографией на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6), выход 1,2%, т. пл. 222—224° (из сп.), $[\alpha]D$ 0° (хлф.). При кипячении р-ра 200 *мг* I в 50 *мл* 5%-ной HCl (6 час. в N_2) выделяется CO_2 и образуется III. Р-р 200 *мг* I в 40—50 *мл* 1 н. спирт. KOH оставляют на 18 час. в N_2 при 20°, получают IV, выход 163 *мг*, т. пл. 240—250° (разл.). Р-р 511 *мг* IV в 50 *мл* воды подкисляют HCl, выделяется CO_2 и образуется III, выход 316 *мг*. Аналогичным щел. расщеплением I (150 *мг*) в течение 1 часа получена никотиновая к-та, выход 15 *мг*. 201 *мг* II кипятят 3 часа с 20 *мл* 0,5 н. спирт. KOH, выделяют V, выход 34 *мг*, и VI, выход 45 *мг*. 100 *мг* II выдерживают с 50 *мл* 1 н. спирт. KOH при ~20° в N_2 24 часа, K-соль (59 *мг*) отфильтровывают, растворяют в воде и подкисляют, получают VII, выход 30 *мг*, т. пл. 125—130°. При нагревании до т-ры плавления, сублимации или перекристаллизации из кипящей воды VII декарбоксилируется и превращается в VIII, т. пл. 91—92°. Приведены цифровые данные УФ-спектров I, II, III и VIII и ИК-спектров II, VII и VIII. Л. Нейман

18100. Пространственное строение тропина и псевдотропина. Бейерман, Сигман, Сиксма, Виссе (The sterical structure of tropinol and pseudo-tropinol. Beyerman H. C., Siegmann C. M., Sixma F. L. J., Wisse J. H.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 11, 1445—1453 (англ.)

Изучение кинетики щел. гидролиза (Г) бензоилтропеина (I), йодметилата I, *n*-нитробензоилтропеина (II) и их ψ-эпимеров подтвердило общепринятые пространственные структуры тропина (III) и ψ-тропина (IV). Г ψ-I и ψ-II в водно-спирт. и водно-диоксановой средах протекает быстрее Г I и II, что указывает на меньшее экранирование эфирной группы в случае ψ-эпимеров. Аналогичные отношения наблюдаются и при Г йодметилатов I и ψ-I в водно-диоксановом р-ре. Константы скорости Г йодметилатов I и ψ-I в водно-спирт. среде приблизительно равны константе скорости Г $C_2H_5OCOC_6H_5$ (V), что объясняется их быстрой переэтерификацией с образованием V и соответствую-

…щих спиртов. ψ-I получен из хлоргидрата ψ-I, выход 98%, т. пл. 49,7°; йодметилат, т. пл. 266—268° (разл.). 7,5 г 4-$NO_2C_6H_4COCl$, 5 г **IV** и 50 *мл* C_5H_5N нагревают 1 час при 50°, выход ψ-II 75%, т. пл. 120° (из эф.). Бензоилированием III получены **I**, выход 84%, т. пл. 37°; безводн. в-во, т. пл. 40—41°; йодметилат, т. пл. 271—272,5° (разл.). 8 г *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ и 6 г хлоргидрата III нагревают 1,5 часа при 100—110°, выход II 80%, т. пл. 131,5—132° (из эф.). Е. Цветков

18101. **Об империалине. II. Бойт, Пауль** (Über Imperialin. II. Boit Hans-G., Paul Lieselotte), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 723—725 (нем.)

Установлена идентичность империалина (I) (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 3854) и сипеимина (РЖХим, 1958, 11441). I содержит вторичные и третичные OH-группы, а кетогруппа находится в 6-членном ядре. При восстановлении кетогруппы получен дезоксодигидроимпериалин (II), т. пл. 228—230° (из CH_3OH). Окисление вторичной OH-группы в II привело к дезоксодигидроимпериалону (III), т. пл. 195—196° (из CH_3OH). III содержит кетогруппу в 6-членном ядре и в противоположность I легко дает семикарбазон, т. пл. 240—242° (разл.; из CH_3OH). При окислении I CrO_3 получен дикетон — империалон (IV), т. пл. 237—238° (из CH_3OH); перхлорат диоксима, т. пл. 246—249° (разл.; из воды). IV не обнаруживает свойств α- или β-дикетона. Этим доказано, что вторичная OH-группа I принадлежит другому 6-членному ядру, чем кетогруппа, и занимает пространственно менее затрудненное положение. Если придать ей, по аналогии со стероидными алкалоидами, положение $C_{(3)}$, то для кетогруппы вероятнее всего позиция 15 или 16.

Н. Корецкая

18102. **Синтезы папаверина, папаверинола и папаверальдина из соединений Рейссерта. Попп, Мак-Юэн** (Syntheses of papaverine, papaverinol and papaveraldine from Reissert compounds. Popp Frank D., McEwen William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3773—3777 (англ.)

Папаверин (I), папаверинол (II) и папаверальдин (III) синтезированы из 2-бензоил-6,7-диметокси-1,2-дигидроизохинальдонитрила (IV) (соединение Рейссерта), который является исходным в-вом. Улучшен метод получения 6,7-диметоксиизохинолина (V). Получен ряд новых соединений Рейссерта, которые подвергнуты кислотному гидролизу, щел. конденсации и р-циям перегруппировки. 6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин (VI) получен из гомовератриламина по известному методу (Haworth, J. Chem. Soc., 1927, 2281); пикрат **VI**, т. пл. 207—208°. К 10,3 г **VI** в 31,5 *мл* декалина прибавляют 5,7 г 10%-ного Pd/C, кипятят 1,5 часа; извлекают 15%-ной HCl, подщелачивают и извлекают эфиром, выход **V** 8,34 г, т. кип. 152—158°/0,8 *мм*; пикрат, т. пл. 222—224°. К р-ру 25 г $POCl_3$ в 160 г полифосфорной к-ты прибавляют (10 мин.) 25 г вератрилиденаминоацеталя (Forsyth R. и др., J. Chem. Soc., 1925, 1659), перемешивают 2 часа при 23—26°, прибавляют ледяную воду, кислый слой промывают эфиром, подщелачивают, извлекают $CHCl_3$, остаток после отгонки $CHCl_3$ извлекают эфиром, выделяют 8,25 г технич. **V**. К смеси р-ра 5,3 г KCN в 30 *мл* воды и 5,1 г **V** (0°) прибавляют 7,6 г C_6H_5COCl, взбалтывают 1,7 часа, сливают водн. слой, в осадке получают **IV**, выход 31%, т. пл. 153—155° (из абс. сп.). К р-ру 2 г **IV** в 15 *мл* сухого эфира и 25 *мл* сухого диоксана прибавляют эфирный р-р C_6H_5Li (из 1,62 г C_6H_5Br) при —20° под N_2, а затем 1,2 г вератрового альдегида (VII), перемешивают 1 час (—20°) и 12 час. ∼ 20°; извлекают по 20 *мл*: водой, 2%-ной HCl и вновь водой; водн. кислый экстракт подщелачивают и извлекают $CHCl_3$; после отгонки $CHCl_3$ получают **II**, выход 0,77 г. Из эфирно-диоксанового р-ра получают 2,8 г смолы, обрабатывают спиртом, из нерастворимой в спирте части получают в-во с т. пл. 211—211,8° (из сп.), не идентичное III, хотя ИК-спектр дает пик при 1650 *см*$^{-1}$, соответствующий кетогруппе. К спирт. р-ру прибавляют р-р KOH (0,88 г в 50 *мл* воды), кипятят 1,7 часа, спирт отгоняют в вакууме, извлекают $CHCl_3$, выделяют 0,72 г II, общий выход II 67%. Аналогично из 2,7 г **IV** и 6,5 г **VII** получают из слоя органич. р-рителей в-во, которое кипятят 1 час с р-ром 1,17 г KOH в 60 *мл* 33%-ного спирта, отгоняют в вакууме, извлекают $CHCl_3$, $CHCl_3$- р-р извлекают 10%-ной HCl, подщелачивают и вновь извлекают $CHCl_3$, получают 1,99 г **III**, т. пл. 208—209° (из абс. сп.). Синтез **I**: к р-ру 3,2 г **IV** в 25 *мл* сухого эфира и 30 *мл* диоксана при —20° прибавляют эфирный р-р C_6H_5Li (из 1,93 г C_6H_5Br) под N_2, к смеси прибавляют р-р 2,33 г 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_4$-CH_2Cl (VIII) в 5 *мл* эфира, взбалтывают 2 часа при —20° и 12 час. при ∼ 20°, промывают по 25 *мл* воды, 0,5 н. HCl и воды; после отгонки р-рителей получают 5,63 г смолы, после обработки спиртом выделяют обратно 0,33 г **IV**, из фильтрата после прибавления р-ра 1,4 г KOH в 60 *мл* воды, кипячения 1,5 часа, отгонки спирта в вакууме, извлечения эфиром выделяют 3,62 г смолы, которую растворяют в $CHCl_3$, извлекают 10%-ной HCl, подщелачивают $NaHCO_3$, извлекают C_6H_6, выделяют смолу, при стирании с абс. спиртом получают **I**, выход 22%; из маточного р-ра выделяют в виде пикрата **V**. 2-(3,4-диметоксибензоил)-6,7-диметокси-1,2-дигидроизохинальдонитрил (IX) получают по известному методу (Grosheintz J. M., Fischer O. L., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 2021) из **V**, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_4$-COCl (X) и жидкой HCN, выход 73%, т. пл. 152—152,4° (из сп.). При действии на **IX** NaH в кипящем ксилоле (Boekelheide V., Weinstock J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 66) образуется **V**. К смеси 13,5 г KCN, 80 *мл* воды и 8,9 г изохонолина прибавляют 26,2 г **X**, перемешивают 50 мин., фильтруют, осадок промывают водой, 10%-ной HCl и эфиром, получают 2-(3,4-диметоксибензоил)-1,2-дигидроизохинальдонитрил (XI), выход 73% (неочищ.), т. пл. 202,3—202,6° (из лед. CH_3COOH и сп.). Из **V** с циннамоилхлоридом и жидкой HCN получают 2-циннамоил-6,7-диметокси-1,2-дигидроизохинальдонитрил (XII), выход 68%, т. пл. 164,8—165,4° (из абс. сп.). Аналогично получен 2-анизоил-6,7-диметокси-1,2-дигидроизохинальдонитрил (XIII), выход 78%, т. пл. 156,4—157,2° (из абс. сп.). При кислотном гидролизе р-ром 2,4-динитрофенилгидразина в разб. HCl (McEwen W. E. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3605) из **IV** получен с 84%-ным выходом 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) бензальдегида; из **IX** выход ДНФГ **VII** 87%; из **XI** выход ДНФГ **VII** 91%; из **XII** выход ДНФГ коричного альдегида 98% и из **XIII** выход ДНФГ анисового альдегида 89%. При пропускании HCl в $CHCl_3$ р-р **XII** при ?° под N_2 выпадает хлоргидрат **XII**, т. пл. 190—192° (разл.). Из **XII** и **XIII** с **VII** как описано выше для Li-соли **IV** с 1,16 *экв* **VII** получают **II**, выход 67%. К р-ру 5,12 г **XI** в 18 *мл* безводн. диоксана и 5 *мл* сухого эфира при —10° под N_2 прибавляют эфирный р-р C_6H_5Li (из 3,7 г C_6H_5Br), выдерживают 15 мин. при —10° и 3,5 часа при ∼ 20°, 15 мин. при 100° и оставляют при ∼ 20° на 12 час. Смесь промывают водой, извлекают 10%-ной HCl, подщелачивают, извлекают эфиром, выделяют 1,76 г фенил-3,4-диметоксифенил-1-изохинолилкарбинола (XIV); пикрат, т. пл. 172,5—173,5° (из сп.). При разрушении пикрата **XIV** р-ром LiOH и извлечении $CHCl_3$ выделяют **XIV**, т. пл. 135—136° (из сп.). Из органич. слоя извлечением HCl выделяют 2,27 г масла, при его возгонке получают 0,5 г изохинальдонитрила, т. пл. 86—87°. К р-ру 10,41 г 2-бензоил-1,2-дигидроизохинальдонитрила (XV) в 60 *мл* диоксана и 20 *мл* сухого эфира при —15° под N_2 прибавляют эфирный р-р C_6H_5Li (из 7,22 г

C_6H_5Br), затем прибавляют 6,65 *г* **VII**, перемешивают при —15° 2 часа и при ~ 20° 12 час., промывают водой, 0,5 н. HCl и водой; отгоняют р-рители, к смолообразному в-ву прибавляют спирт, выделяют 13,76 *г* бензоата 3,4-диметоксифенил-1-изохинолилкарбинола (**XVI**), т. пл. 134—135° (из сп.). Маточный р-р добавляют до 40 *мл* спиртом, прибавляют 3,2 *г* KOH в 75 *мл* воды, кипятят 5,5 часа, извлекают эфиром, получают масло, растворяют в $CHCl_3$ и извлекают 10%-ной HCl, подщелачивают и извлекают $CHCl_3$, выделяют смесь 3,4-диметоксифенил-1-изохинолилкарбинола (**XVII**) и 1-(3,4-диметоксибензоил)-изохинолина, в ИК-спектре 3335 и 1685 *см*$^{-1}$. Р-р 5 *г* **XVI** в 50 *мл* спирта прибавляют к 1,75 *г* KOH в 100 *мл* воды, кипятят 6 час., выделяют **XVII**, выход 90%, т. пл. 89—90° (из сп. или петр. эф.); пикрат, т. пл 100—101° (из сп.). При обработке **VIII** Li-соли **XV** выделяют 1-(3,4-диметоксибензил)-изохинолин, выход 53%; пикрат, т. пл. 165—165,5° (из сп.). К. Уткина

18103. **Стереохимия эметина. Доказательство при помощи стереонаправленного синтеза. Баттерсби, Кокс** (The stereochemistry of emetine: evidence from stereospecific syntheses. Battersby A. R., Cox S., miss), Chemistry and Industry, 1957, № 28, 983 (англ.)

Доказано, что в молекуле эметина заместители в положении $C_{(10)}$ и $C_{(11)}$ находятся в *транс*-положении. Полученный при окислении *цис*-3,4-диэтилциклопентанона надбензойной к-той лактон *эритро*-3,4-диэтил-5-оксивалериановой к-ты при обработке HBr в спирте дает этиловый эфир *эритро*-3,4-диэтил-5-бромвалериановой к-ты (I). При нагревании I с гомовератриламином образуется пиперидон (II), который при действии $POCl_3$ циклизуется в производное бензхинолизидина (III) с *цис*-расположенными этильными группами. Отличающееся от **III** *транс*-расположением этильных групп соединение (**IV**) получено аналогичным образом из *транс*-3,4-диэтилциклопентанона. Алкалоидный альдегид из *Ipecacuanha,* обладающий аналогичной эметину конфигурацией, восстанавливали по Кижнеру — Вольфу в соответственное диэтилное соединение (**V**); при дегидрировании **V** при помощи ацетата ртути получали в-во, ИК-спектр которого был аналогичен ИК-спектру **IV** и отличен от ИК-спектра **III**. Образующееся при каталитич. гидрировании **IV** основание имело ИК-спектр, идентичный **V** и отличный от ИК-спектра продукта каталитич. гидрирования **III**. А. Бурмистрова

18104. **Вопросы строения производных котарнина. I. Реакция котарнина с бисульфитом натрия и сернистой кислотой. Бэкэ Дэнэш, Мартош-Барцан Мариетта,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1836—1841

См. РЖХим, 1958, 4779.

18105. **Морфинон. Рапопорт, Бейкер, Рейст** (Morphinone. Rapoport Henry, Baker Don R., Reist Helen N.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1489—1492 (англ.)

Для получения морфинона (I) метоксиметилморфин (II) окислен Ag_2CO_3 до метоксиметилморфинона (III). Последний кислым гидролизом превращен в I. При восстановлении $NaBH_4$ I дает морфин (IV), а при каталитич. гидрировании—дигидроморфинон (V). Под действием щелочи I претерпевает частичную полимеризацию. Взаимодействие II с CH_3Li и последующий гидролиз приводят к 6-метилморфину (VI), который образует $O_{(3)}$-моноацетильное и $O_{(6)}$-моноацетильное производные (**VII** и **VIII** соответственно), а также $O_{(3)}$, $O_{(6)}$-диацетат (**IX**). К р-ру 16,5 *г* **II** (получен р-цией морфината Na с CH_3OCH_2Cl в 330 *мл* C_6H_6 после отгонки 30 *мл* C_6H_6 добавляют 69 *г* Ag_2CO_3, кипятят 1 час в атмосфере N_2 с отгонкой C_6H_6 (20 *мл*), по охлаждении добавляют еще 69 *г* Ag_2CO_3 и процесс повторяют. Получают **III**, выход 60%, т. пл. 129—130° (из бзл.-гексана), $[\alpha]^{25}D$ — 176° (*c* 0,98; сп.). 1,04 *г* **III** в 20 *мл* 1 н. HCl выдерживают при ~20° 5 час., добавляют $CHCl_3$ и р-р $NaHCO_3$ до pH 8,7 и из органич. слоя выделяют I, выход 85%, т. пл. 230° (из абс. сп.), $[\alpha]^{25}D$ — 184° (*c* 0,87; CH_3OH); перхлорат, т. пл. 151—155° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ — 124° (*c* 0,75; CH_3OH). Р-р 84 *мг* I в CH_3OH и 270 *мг* $NaBH_4$ в 2 *мл* воды и 3 *мл* CH_3OH оставляют на 1,5 часа при ~20°, выделяют IV, выход 60 *мг*. Гидрированием I в абс. спирте с 5%-ным Pd / C (30 мин.) получен V. 20 *мл* 0,93 *M* эфирного р-ра CH_3Li и 2,5 *г* **III** перемешивают 1 час при ~0° в атмосфере N_2, приливают 60 *мл* ледяной воды и из водн. слоя при pH 8,7 $CHCl_3$ экстрагируют VI, выход 97%, т. пл. 279—280° (из ацетона и затем из эф.), $[\alpha]^{25}D$ — 166° (*c* 0,82; CH_3OH). 350 *мг* VI, 25 *мл* $CHCl_3$, 1,8 *мл* 1 н. NaOH и 150 *мг* $(CH_3CO)_2O$ встряхивают 1 мин., выделяют **VII**, т. пл. 167—168° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ — 198° (*c* 0,78; CH_3OH). 1 *г* **III** в 100 *мл* эфира выдерживают 1 час с 20 *мл* 0,93 *M* эфирного р-ра CH_3Li, кипятят 2 часа с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, добавляют 100 *мл* 0,1 *M* H_3PO_4 и из водн. слоя при pH 8,7 экстрагируют $CHCl_3$ **VIII**, выход 96%, т. пл. 244—245° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ — 212° (*c* 0,65; CH_3OH). 96 *мг* **VIII**, 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* пиридина кипятят 1,5 часа, концентрируют, распределяют между $CHCl_3$ и водн. фосфатным буфером и из водн. слоя при pH 8,7 $CHCl_3$ экстрагируют **IX**, т. пл. 166—168° (из этилацетата-гексана), $[\alpha]^{25}D$ — 200° (*c* 0,77; CH_3OH). Все т-ры плавления исправлены. Л. Нейман

18106. **Синтез метилового эфира рацемического алкалоида даурицина. Горбачева И. Н., Бушбек Г. В., Варнакова Л. П., Шулов Л. М., Преображенский Н. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2297—2301

HCl-газ пропускают 2 часа (35—40°) в смесь 0,16 моля 2-$CH_3OC_6H_4OC_6H_5$, 225 *мл* лед. CH_3COOH и 0,42 моля 38,4%-ного формалина, р-р выливают на лёд, выход (I) 52,4%, т. кип. 180—182°/1 *мм*, т. пл. 76—78° (из бзл.). 0,04 моля I в 84 *мл* ацетона прибавляют при перемешивании к 0,4 моля NaCN в 34 *мл* воды и 62 *мл* спирта, смесь кипятят 3 часа, выход (II) 59,8%, т. кип. 220—230°/1 *мм*, т. пл. 83—85° (из сп.). 0,025 моля II, 0,07 моля NaOH, 100 *мл* спирта и 35 *мл* воды кипятят 15 час., выход (III) 68,9%, т. пл. 175—176° (из воды). 0,08 моля 3-Br-4-$CH_3OC_6H_3CH_2COOCH_3$, 0,065 моля 4-$KOC_6H_4CH_2$-$COOCH_3$, 1,5 *г* Cu и 2 *г* безводн. $CuSO_4$ нагревают 2 часа при 140—150° и 1,5 часа при 160—170°, после омыления выделяют III, выход 6,82%. 0,006 моля III действием 0,06 моля $SOCl_2$ (2 часа кипения) переводят

I R = CH_2Cl, II R = CH_2CN, III R = CH_2COOH, IV R = CH_2-$CONHC_2H_4C_6H_3(OCH_3)_2$ = 3,4.

в дихлорангидрид; р-р последнего в 10 *мл* $CHCl_3$ и 5%-ный р-р KOH одновременно прибавляют (30 мин.) при перемешивании к 0,012 моля 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3C_2H_4$-NH_2 в 30 *мл* $CHCl_3$, поддерживая слабощел. р-цию, выход диамида (IV) 79,9%, т. пл. 132—133° (из сп.). 0,0073 моля PCl_5 в 37 *мл* сухого $CHCl_3$ прибавляют (30 мин.) при перемешивании и охлаждении

0,0015 моля IV в 7,3 *мл* $CHCl_3$, через 72 часа р-р кипятят 1 час, прибавляют 50 *мл* $CHCl_3$, выдерживают 72 часа, кипятят 1 час, прибавляют 50 *мл* $CHCl_3$ и промывают 2%-ным NaOH и 5%-ной HCl, выход (V) 48,3%, т. пл. 174,5—176° (из сп.-эф.). 0,2 *г* **V** в 17 *мл* абс. спирта гидрируют над Pt (0,19 *г* PtO_2) 5 час. (20°); гидрируются двойные связи C=N в молекуле **V**, выход продукта гидрирования (VI) 50%, т. пл. 133—136°. 0,09 *г* VI в 40 *мл* $CHCl_3$ промывают 20 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3, $CHCl_3$ отгоняют в токе азота, прибавляют 0,04 *мл* 38,4%-ного формалина и 0,12 *мл* 87,8%-ной HCOOH, смесь нагревают 5 час. при 100°, метиловый эфир *dl*-даурицина (VII) выделяют в виде хлоргидрата, выход 52%, т. пл. 129,5—132°. Е. Цветков

18107. Исследование кураре-алкалоидов различных бразильских видов *Strychnos*. Марини-Беттоло, Берредо-Карнейро, Казинови (Ricerche sugli alcaloidi curarizzanti delle Strychnos del Brasile. Nota VIII. Gli alcaloidi della S. solimoesana Kruk. Marini-Bettòlo G. B., Berredo Carneiro P. de, Casinovi G. C.), Rend. Ist. super. sanità, 1957, **20**, № 4, 342—357 (итал.; рез. англ., франц., нем.) См. РЖХим, 1957, 71775.

18108. Лупиновые алкалоиды. Часть XVI. Синтез (±)-лупанина. Клемо, Рейпер, Ситон (The lupin alkaloids. Part XVI. The synthesis of externally compensated lupanine. Clemo G. R., Raper R., Seaton J. C.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3390—3394 (англ.)

Описан синтез 2,3-дегидро-2-метилспартеина (I). Окисление SeO_2 при 150° 15 мин. 10 *г* 1-этоксикарбонил-6-метил-4-оксо-3-(2′-пиридил)-пиридоколина (см. Часть XV, РЖХим, 1956, 6933) приводит к 9,4 *г* 1-этоксикарбонил-4-оксо-3-(2′-пиридил) - пиридоколин-6-карбоновой к-те; гексагидрат, т. разл. 220° (из воды; размягчается при 160—165°); безводн. к-та (II) (высушивание при 150°/1 *мм*), т. разл. 220°. 30 *г* **II**, 250 *мл* $SOCl_2$, 1 час кипения, к продукту р-ции добавили 250 *мл* спирта, после 1 часа кипения получен 1,6-диэтоксикарбонил-4-оксо-3-(2′-пиридил)-пиридоколин (III), выход 12,5 *г*, т. пл. 141° (из сп.). Р-р 30 *г* **III** в 200 *мл* 2%-ного спирт. р-ра HCl гидрировали с Pt из PtO_2 при ~ 20 *ат* и 20°, получено 19 *г* смеси стереоизомерных 2-этоксикарбонил-10,17-диоксоспартеинов, т. кип. 210—224°/0,2 *мм*. Хроматографированием на Al_2O_3 выделены 4 изомера: т. пл. 146—147°, т. пл. 146°, т. пл. 138°, т. пл. 172°. Восстановление 12 *г* смеси ($LiAlH_4$) приводит к смеси 2-оксиметилспартеинов (ОМС), выход 4,5 *г*, т. кип. 135—140°/0,2 *мм*; дипикрат, т. пл. 110—116° (из сп.). К р-ру 6 *г* ОМС в 300 *мл* эфира при охлаждении добавляют 24 *мл* $SOCl_2$, получают 6 *г* хлорпроизводного (масло). Последнее нагревают с 12 *г* $(CH_3)_3N$ и 50 *мл* спирта при 100° 7 час. Р-р 3 *г* продукта конденсации встряхивают с Ag_2O, фильтрат выпаривают, остаток нагревают при 200°/0,2 *мм*, выделяется $(CH_3)_3N$, получено 0,4 *г* масла, т. кип. 100—150°/0,2 *мм*, из которого хроматографически выделено 0,1 *г* **I**, т. кип. 130—140° (т-ра бани)/0,2 *мм*, монопикрат, т. пл. 148° (из сп.); дипикрат, т. пл. 199—200° (из сп.); дийодгидрат, т. пл. 254° (из сп.), идентичны тем же производным **I**, полученного с выходом 8,5 *г* из 10 *г* (±)-лупанина (IV), описанным ранее методом (Winterfeld, Hoffmann, Arch. Pharm., 1937, **275**, 5) с небольшими изменениями условий; **I**, т. кип. 130°/0,2 *мм*, т. пл. 34°; хлорплатинат, т. разл. 265° (из разб. HCl); дибромгидрат, т. пл. 180° (из сп.). Из этого образца **I** действием C_6H_5COCl в условиях р-ции Шоттен — Баумана получен 3-бензоилтетрагидродезокси-4,4′-оксопентилцитизин, очищ. через пикрат; из 50 *г* **I** выход пикрата 26 *г*, т. пл. 136° (из сп.). Из него выделено масло, выход 15 *г*, т. кип. 250°/0,2 *мм*; дигидрат хлоргидрата 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 145° (из воды). Нагревание (120°/0,2 *мм*, 2 часа) приводит к безводн. вязкому маслу. Из 15 *г* безводн. кетона действием NaOBr в диоксане получена аминокислота, дающая при дебензоилировании с одновременной этерификацией (HCl в спирт. р-ре) 1,7 *г* продукта, идентичного природному (±)-IV; наряду с ним выделено 0,1 *г* соединения $C_{15}H_{24}O_2N_2$, т. пл. 154° (из петр. эф.), являющегося, повидимому, оксилупанином; пикрат, т. пл. 244° (из сп.-эф.). При гидролизе 5 *г* (+)-IV по Винтерфельду, приводящем к расщеплению кольца *A*, получен этиловый эфир аминокислоты, выделенный в форме дихлоргидрата, выход 3 *г*, т. разл. 208° (из сп.); хлорплатинат, т. разл. 230° (из разб. HCl-сп.); при стоянии или нагревании этот эфир циклизуется с образованием **IV**. Р. Топштейн

18109. Алкалоиды *Lupinus varius* L. II. Алкалоиды из листьев. Крау, Майкл (The alkaloids of *Lupinus varius* L. II. Alkaloids of the leaf. Crow W. D., Michael M.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 2, 177—181 (англ.)

Из листьев *Lupinus varius* L. выделены (перечисляются в-ва и их содержание в % на сухое растение): (+)-эпилупинин (I), 0,50; N-окись-I, 0,25; основание LV-1, 0,07; LV-3 (II), 0,02; LV-4 (III), следы; (—)-спартеин, 0,01. II, $C_{20}H_{27}O_4N$, содержит 1 OCH_3, т. пл. 232—233° (разл.); пикрат, т. пл. 186° (из водн. ацетона). Возможно, относится к алкалоидам типа 1-оксиметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина. III $C_{17}H_{23}O_5N$, т. пл. 235—237° (разл., из петр. эф.-хлф.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 25799. К. Уткина

18110. Синтез N-метилпроизводных тетрагидропротоберберина и родственных соединений. Тани, Исибаси (Tetrahydroprotoberberine 及びその關連化合物の N-Methyl誘導體の合成. 谷千秋, 石橋健一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 324—325 (японск.; рез. англ.)

Для изучения гипотенсивного действия N-метилтетрагидропротоберберина (I) синтезированы его производные. Из йодида I получен тиоцианат I; α-изомер, т. пл. 149—150°; β-изомер, т. пл. 170—171°. Из 1-фенетил-2(1H)-пиридона и хлористого 6,7-дигидробензо-[a]-хинолизиния синтезирован 1,2,3,4,6,7-гексагидро-11b-H-бензо-[a]-хинолизин, т. кип. 106—107°/3 *мм*; пикрат, т. пл. 148—149°; N-метилйодид, т. пл. 179—180°; N-метилтиоцианат, т. пл. 63—64°. Из 2-(4-хлорбутил)-пиридина и хлористого тетрагидрохинолизиния синтезирован октагидро-2H-хинолизин; пикрат, т. пл. 197—198°; N-метилйодид, т. пл. 310—311° разл.); N-метилтиоцианат, т. пл. 70—73°. Из 2-бензилпиперидина получен 1,3,4,6,11,11a-гексагидро-2H-бензо-[b]-хинолизин, т. кип. 103—105°/0,5 *мм*; пикрат, т. пл. 160—161°; N-метилйодид, т. пл. 281—282 (разл.); N-метилтиоцианат; β-изомер, т. пл. 172—173°; α-изомер, т. пл. 134—135°. Г. Челпанова

18111. Действие минеральных кислот на некоторые 8-нитроксантины. Какаче, Мазирони (Azione di acidi minerali su alcune 8-nitro-xantine. Cacace Fulvio, Masironi Roberto), Ann. chimica, 1957, **47**, № 4, 366—369 (итал.)

Изучено взаимодействие 8-нитроксантинов с минер. к-тами. При нагревании с конц. HCl или 48%-ной HBr до исчезновения желтой окраски 8-нитротеофиллин (I), 8-нитротеобромин (II) и 8-нитрокофеин (III) дали соответствующие 8-галоидоксантины. Выходы в этих р-циях уменьшались при переходе от I к II и III. Нагревание I с 45%-ной HJ привело к 8-аминотеофиллину. При нагревании I с разб. H_2SO_4 образовалась 1,3-диметилмочевая к-та. В этих условиях II и III не реагировали с H_2SO_4. С. Завьялов

18112. Производные 8-аминотеофиллина. Какаче, Мазирони (Derivati della 8-amminoteofillina.

Cacace Fulvio, Masironi Roberto), Ann. chimica, 1957, 47, № 4, 362—365 (итал.)

Описано получение 8-аминотеофиллина, т. пл. 385° (разл.), с выходом 70% восстановлением 8-нитротеофиллина, посредством Sn и HCl, а также 8-метиламинотеофиллина, т. пл. 364—366° (разл., из амилового спирта), 8-этиламинотеофиллина, т. пл. 318—319°, разл. из пропанола), 8-бутиламинотеофиллина, т. пл. 221—222°, (из воды, в гидратной форме), 8-диэтиламинотеофиллина, т. пл. 255—256° (из изопропанола), 8-этаноламинотеофиллина, т. пл. 294—295° (из бутанола), 8-этилоксиметилметиленаминотеофиллина, т. пл. 259—260° (из пропанола), 8-бензиламинотеофиллина, т. пл. 234—235° (из амилового спирта) действием на 8-бромтеофиллин соответствующих аминов в спирт. р-ре при 150°.

Л. Песин

18113. Разделение некоторых алкалоидов *Amaryllidaceae* хроматографией на бумаге. Кинкл, Тронкозо, Розенкранц (Separation of some *Amaryllidaceae* alkaloids by paper chromatography. Kincl Fred A., Troncoso Victoria, Rosenkranz G.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 574—576 (англ.)

Из неочищ. основной фракции из луковиц *Crinum latifolium* L. выделен ряд алкалоидов. Приведены: значения R_f на бумаге, пропитанной формамидом в C_6H_6, $CHCl_3$, CH_3OH и на непропитанной бумаге с *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH; характер флуоресценции; УФ-спектры и цветные р-ции с $SbCl_5$, манделином и йодплатинатом для 22 алкалоидов *Amaryllidaceae*. 600 *г* луковиц извлекают спиртом, р-ритель отгоняют в вакууме, смолообразное в-во растворяют в $CHCl_3$-спирте (3 : 1), извлекают 3%-ной H_2SO_4, подщелачивают NH_4OH и извлекают $CHCl_3$, выделяют 1,3 *г* неочищ. в-ва, из него получают 270 *мг* ликорина (I). Из маточного р-ра при хроматографии на бумаге Ватман № 1, р-ритель $CHCl_3$, обнаружены 4 в-ва A, B, C и I. УФ-спектр I 234, 238 и 292 *мμ*, для A 236, 286 и 305 *мμ*; B 238, 289 *мμ*, и для C 292 *мμ*. Реактив $SbCl_5$ приготовляют растворением 5,0 *г* $SbCl_5$ в 20 *мл* сиропообразной H_3PO_4.

К. Уткина

18114. Исследование в области алкалоидов *Burasaia madagascariensis* D. C. Получение нитрата природного буразаина. Респланди (Recherches sur les alcaloïdes de *Burasaia madagascariensis* D. C. Obtention du nitrate naturel de burasaïne. Resplandy Albert), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 6, 725—727 (франц.)

Измельченные стебли *Burasaia madagascariensis* экстрагируют спиртом при 95°. Сухой остаток после отгонки спирта экстрагируют кипящим $CHCl_3$ и р-ритель удаляют. Ацетоновый р-р хроматографируют на Al_2O_3. При вымывании ацетоном, а затем смесью ацетон-спирт получают в-во $C_{21}H_{24}O_7N_2$ (I), 0,4% от веса сухого растения, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 240° (разл.). Из I получен пикрат $C_{27}H_{26}O_{11}N_4$, т. пл. 228°, соответствующий основанию $C_{21}H_{23}O_4N$ (II). I является нитратом II, названного буразаином. II имеет 4 OCH_3-группы, обнаруживает сходство с четвертичными протобербериновыми основаниями. При электролитич. восстановлении I получается основание $C_{21}H_{25}O_4N$, т. пл. 151°.

О. Уткина

18115. Строение флавотебаона. Мейнуолд, Уайли (The structure of flavothebaone. Meinwald J., Wiley G. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2569—2573 (англ.)

Предложена новая ф-ла флавотебаона (I), продукта, получаемого из алкалоида тебаина. Показано, что для превращения тебаингидрохинона (II) в I наличие двойной связи $C_{(7)}=C_{(8)}$ не обязательно, так как осуществлено аналогичное превращение дигидротебаингидрохинона (III) в дигидрофлавотебаон (IV). Триметиловый эфир I (V) восстанавливается $LiAlH_4$ в триметиловый эфир флавотебаола (VI), действие на последний MnO_2 снова приводит к V, что свидетельствует об аллильном или бензильном характере V. Триметиловый эфир дигидрофлавотебаола (VII), получаемый восстановлением триметилового эфира IV (VIII) или каталитич. гидрированием VI, устойчив к действию MnO_2. Эти результаты, как и данные ИК- и УФ-спектров, подтверждают наличие в I α,β-ненасыщ. кетонной системы, несопряженной с ароматич. кольцами. Механизм перегруппировки II в I в кислой среде, по мнению авторов, состоит в атаке протоном циклич. эфирного O-атома, разрыве связи $C_{(5)}$—O, перемещении связи гидрохинонового кольца от $C_{(6)}$ к $C_{(5)}$ и действии нуклеофильных агентов с образованием I. Показано, что красное окрашивание I в щел. р-рах связано с р-цией гидрохинонового кольца. Р-р 4 *г* III (т. пл. 281—282°) в 25 *мл* лед. CH_3COOH добавлен к конц. HCl, р-р нагревали 9 час. при 95—100°, получено 2,77 *г* хлоргидрата IV, $C_{23}H_{25}O_5N \cdot HCl \cdot 2H_2O$ (из маточного р-ра выделено дополнительно 1,84 *г* IV). Метилированием I $C_6H_5N(CH_3)_3Cl$ в присутствии C_2H_5ONa получен V, выход 72%, т. пл. 252,5—253° (из абс. CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 298—299°. Суспензию 5 *г* V в 250 *мл* абс. эфира перемешивают с 2-кратным избытком эфирного $LiAlH_4$ 24 часа при 0—5°, выделяют VI, выход 91%, т. пл. 267,5—268°. Действием 500 *мг* MnO_2 в 150 *мл* абс. C_6H_6 50 *мг* VI окислены до V. Гидрированием V с PtO_2 в лед. CH_3COOH получен VIII, т. пл. 242—244° (из абс. CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 251—252°. Аналогичное гидрирование VI приводит к VII, т. пл. 193—194° (из абс. сп.). VII получен также восстановлением VIII $LiAlH_4$ в абс. эфире.

Л. Нейман

18116. Строение аконитина и дельфинина. Натх Бхола (The structures of aconitine and delphinine. Nath Bhola), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 4, B159—B162 (англ.)

Аконитин (I) и дельфинин (II), по-видимому, имеют одинаковое ядро. Для выяснения строения последнего изучено дегидрирование I и II в разных условиях. II расщеплен до углеводорода $C_{17}H_{26}$ (III), УФ-спектр и стойкость к дегидрированию Se или Pd-чернью показывает, что он является производным бициклопентенбензола. К р-ру 4,2 *г* II в спирте прибавляют 30 *мл* 20%-ного NaOH, оставляют при 45—50° на 24 часа;

I, II R = $OCOCH_3$,
R′ = $OCOC_6H_5$; I R″ = C_2H_5, R‴ = OH
II R″ = CH_3, R‴ = H

аминоспирт перегоняют при 140—150°/0,001 *мм*, получают 2 *г* дельфонина (IV), т. пл. 77—78°. 3 *г* IV взбалтывают с р-ром 120 *г* $ZnCl_2$ в 40 *мл* 5%-ной HCl при 40°, выдерживают 2 часа при 65°, выделяют 0,5 *г* деметилированного IV (V), $C_{20}H_{31}O_7N$, т. пл. 190—193° (после пропускания через Al_2O_3). 200 *мг* V с 1 *г* сухого $KHSO_4$ нагревают 2 часа при 180—190° в атмосфере CO_2, выделяют кетон (VI), $C_{20}H_{29}O_6N$, т. пл. 158—162°,

2,4-динитрофенилгидразон VI, т. пл. 230—233°. 2 *г* V нагревают с 25 *г* Zn-пыли в трубке при 330° 12 час. и при 345° 12 час., выделяется CH_3NH_2; содержимое трубки измельчают и извлекают горячим C_6H_6. Этот экстракт взбалтывают с 10%-ной HCl, солянокислую вытяжку подщелачивают и извлекают эфиром; после отгонки эфира, перегонкой с водяным паром выделяют масло — гомолог пиридина, C_7H_9N, т. кип. 105—110°/18 *мм*; пикрат, т. пл. 150—151°. Остаток от перегонки с водяным паром извлекают $CHCl_3$ и хроматографированием выделяют основание с т. пл. 183—185°; пикрат, т. пл. 210—213°. Бензольный экстракт выпаривают, хроматографией с вымыванием эфиром получают III, т. кип. 105—110°/0,03 *мм*; пикрат, т. пл. 143—145°, и сильно флуоресцирующее в-во $C_{18}H_{22}O_3$, т. пл. 205—208°; пикрат, т. пл. 220—223°. На основании полученных результатов и литературных данных предложены ф-лы I и II. К. Уткина

18117. Строение диоскорина. Пиндер (Constitution of dioscorine. Pinder A. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 37, 1240—1241 (англ.)

Предложена новая ф-ла алкалоида диоскорина (I). Восстановлением I $LiAlH_4$ на холоду получен гликоль диоскоринол (II) $C_{13}H_{23}O_2N$, дающий при озонолизе гликолевый альдегид, а при восстановлении Na и спиртом в жидком NH_3 — дезоксидиоскоринол (III) $C_{13}H_{23}ON$, последний при озонолизе образует CH_3CHO. Каталитич. гидрированием III превращен в дигидродезоксидиоскоринол (IV) $C_{13}H_{25}ON$, который не окисляется CrO_3 в CH_3COOH при 60—65°, не образует О-ацетата при действии $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, но легко

дегидратируется до ангидродигидродезоксидиоскоринола $C_{13}H_{23}N$. Эти свойства указывают на наличие в IV третичной OH-группы. II, III и IV не обладают свойствами α-карбиноламинов. Предложенная ф-ла I наиболее вероятна по биогенетич. соображениям, однако не исключено нахождение лактонного кольца у $C_{(2)}$. Предложен также возможный путь биосинтеза I, состоящий в альдольной конденсации между β,β-диметилакриловой к-той и α-кетоянтарным альдегидом, лактонизацией образовавшейся оксикислоты и конденсации лактона с CH_3NH_2 и ацетондикарбоновой к-той с последующим восстановлением до I. Л. Нейман

18118. Некоторые реакции окисления делькозина. Анет, Клейтон, Марион (Some oxidation reactions of delcosine. Anet Ragini, Clayton D. W., Marion Léo), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 4, 397—408 (англ.)

Окислением алкалоида делькозина (I) CrO_3 в CH_3COOH (24 часа при ~ 20°) получен пятичленный циклич. кетон дегидроделькозин (II) $C_{24}H_{37}O_7N$, т. пл. 212,5—213,5° (из водн. сп.), p*Ka* 5,75; оксим, 229,5—230,5° (из сп.). Окисление I по Оппенауэру приводит к смеси I и II. При восстановлении $NaBH_4$ II дал I. Действием Ag_2O в водн. спирте (68 час. при 80°) I превращен в смесь N-десэтилделькозина (III) $C_{22}H_{35}O_7N$ (т. пл. 240—241° (из сп.), pK_a 7,9, $[\alpha]^{22}D$ +79,5° (*c* 0,88)) и ангидрооксиделькозина (IV) $C_{24}H_{37}O_7N$, (т. пл. 187—188°, pK_a 4,2, $[\alpha]^{22}D$ +74,6° (*c* 1,4)); перхлорат, т. пл. 216—217° (из CH_3OH-эф.). Этилированием III C_2H_5J в $HCON(CH_3)_2$ получен I, чем доказано наличие в I N-этильной группы. При ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина III дал N-ацетил-N-дезэтилделькозин, т. пл. 221—225° (из ацетона), гидролизующийся 20%-ным KOH (2 часа, ~ 100°) до III. IV восстанавливается $NaBH_4$ (в 50%-ном CH_3OH, 18 час. при ~ 20°, 1 час при ~100°) и гидрируется с Pt (~20°, атмосферное давление) до I и является циклич. внутренним эфиром карбиноламина. Окислением I N-бромсукцинимидом в ацетоне в присутствии Na_2CO_3 (20 час. при ~ 20°) получены III, IV и N-дезэтилангидрооксиделькозин (V), т. пл. 218—219° (из ацетона-петр. эф.), p*Ka* 4,6, $[\alpha]^{22}D$ +132° (*c* 0,75). Этилированием C_2H_5J в $HCON(CH_3)_2$ V превращен в IV, восстановлением $NaBH_4$ — в III, а окислением 1%-ным р-ром $KMnO_4$ в 5%-ном водн. KOH (~ 20°) в N-дезэтилангидрооксидегидроделькозин (VI) $C_{22}H_{31}O_7N$, выход 60%, т. пл. 298° (из эф.-петр. эф.), pK_a~ 4,0. VI содержит кетонную и внутреннюю эфирную группировки, восстанавливается $NaBH_4$ в водн. CH_3OH (1 час при ~ 100°) до V и этилируется C_2H_5J в $HCON(CH_3)_2$ до ангидрооксидегидроделькозина, т. пл. 192—193° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{23}D$ +34,9° (*c* 1,46). V и VI образуются также при окислении I 1%-ным р-ром $KMnO_4$ в 1 н. KOH при ~20°; II — при окислении $AgOOCCH_3$ в 3%-ной CH_3COOH (кипячение 40 мин.). Действием на I $Hg(OOCCH_3)_2$ в 3%-ной CH_3COOH (1 час при ~ 100°) получены III, V и, по-видимому, карбиноламин (VII), образующийся гидроксилированием метилена в N-этильной группе. VII сразу же разлагается на III и CH_3CHO. На основании полученных результатов и литературных данных предложены гипотетич. ф-лы I и VI. Авторы считают, что циклич. система I входит также в состав молекул алкалоидов ликоктонина и дельфелина. Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$. Л. Нейман

18119. Белладин — новый алкалоид ***Amaryllidaceae*****. Уорнхофф** (Belladine: a novel amaryllidaceae alkaloid. Warnhoff E. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 42, 1385—1386 (англ.)

Из луковицы *Amaryllis belladonna* хроматографией алкалоидной фракцией на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6) выделен алкалоид балладин (I), $C_{19}H_{25}O_3N$, выход 0,0015%, бесцветное масло; перхлорат, т. пл. 128—129,5°, $[\alpha]^{22}D$ 0° (*c* 1,37; вода-сп., 1 : 1); пикрат, т. пл 138,5—139,5°; йодметилат (Ia), т. пл. 224—225,5°, $[\alpha]^{22}D$ 0° (*c* 0,54; вода-$HCON(CH_3)_2$, 1 : 1). I идентичен N-3,4-диметоксибензил-N- метил-4- метокси-β-фенилэтиламину, синтезированному ранее (Surrey A. R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2421). При гофмановском расщеплении Ia получены *n*-метоксистирол и N,N-диметилвератриламин. Л. Нейман

18120. Исследование каталитических реакций. XVI. Самоокисление аскорбиновой кислоты различными основаниями в зависимости от pH среды. Чюрёш, Петро (Katalizátoros vizsgálatok, XVI. Aszkorbinsav autoxidációja a kiindulási pH függvényében különböző lúgokkal. Csűrös Zoltán, Petró József), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 137—147 (венг.)

Изучили изменение pH р-ра 0,2 *г* аскорбиновой к-ты (I) в 10 *мл* воды в зависимости от числа молей прибавленных к р-ру оснований: NaOH, NH_4OH и KOH. Оказалось, что при прибавлении к I р-ров NaOH, NH_4OH и KOH одинаковой конц-ии pH прямопропорционально силе основания. При изучении процесса присоединения O_2 к I в присутствии NH_4OH, NaOH и KOH с конц-ией от 0 до 5 н. при pH ⩽ 9 наибольшее присоединение O_2 (при добавлении одинакового мол. кол-ва основания) наблюдали в присутствии NaOH,

а в присутствии КОН — наименьшее. В случае NaOH равновесие наступает наиболее быстро, а в случае КОН наиболее медленно (свыше 300 мин.). При pH >9 наибольшее присоединение O_2 наблюдали в присутствии NH_4OH. Изучали уменьшение восстановительной способности (ВС) I в зависимости от кол-ва присоединившегося O_2 в присутствии NH_4OH, КОН, NaOH различной конц-ии. В присутствии КОН при присоединении небольшого кол-ва уменьшение ВС незначительно, а при прекращении присоединения O_2 становится сильным. Это объясняется тем, что КОН наиболее способствует раскрытию лактонного кольца I, и полученная при этом дикетогулоновая к-та обладает сильной ВС. Наибольшее уменьшение ВС наблюдали в присутствии NaOH. Скорость р-ции до начального pH 9,5 наибольшая в присутствии NaOH, при pH 9,5 ÷ 10,1 — в присутствии NH_4OH, при pH от 10,1 до 12,6 — снова в присутствии NaOH. При одинаковом pH скорость р-ции сильно зависит от природы основания. Наблюдали резкое возрастание константы скорости при прибавлении 2 молей NaOH, а также 2,5 моля NH_4OH и 3 молей КОН. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 41348.

А. Хаусманн

18121. Синтез пенициллина. Питре (Sintesi della penicillina. Petrè D.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 6, 540—542 (итал.)

Изложение применения метода Шихара для синтеза пенициллина.

Л. Фрейдкин

18122. Синтетические исследования в связи с хлорамфениколом. I. Новый синтез хлорамфеникола. Синтез производных 1-фенил-1,2-диокси-3-аминпропана. Коллонич, Хайош, Краут, Габор (Szintetikus vizsgálatok a klóramfenikollal kapcsolatban, I. A klóramfenikol új szintézise. II. Az 1-fenil-1,2-dioxi-3-aminopropán származékainak szintézise. Kollonitsch János, Hajós Andor, Kraut Miklós, Gábor Valeria), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 15-23; 25-32 (венг.) См. РЖХим, 1957, 57648, 63650.

18123. Новые представители антибиотиков. I. Деметилтетрациклины. Мак-Кормик, Шолендер, Херш, Дженсен, Дёршук. II. Структурные исследования. Уэбб, Брошард, Косулич, Стейн, Вулф. III. Синтез продукта расщепления. Бут, Грин, Петиси, Уилкинсон, Уоллер [A new family of antibiotics: I. The demethyl-tetracyclines. McCormick J. R. D., Sjolander Newell O., Hirsch Ursula, Jensen Elmer R., Doerschuk Albert P. II. Structure studies. Webb J. S., Broschard R. W., Cosulich D. B., Stein W. J., Wolf C. F. III. Synthesis of a degradation product. Boothe J. H., Waller C. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 16, 4561—4563; 4563—4564, 4564 (англ.)

I. Описаны четыре новых антибиотика тетрациклинового ряда, у которых отсутствует CH_3-группа у $C_{(6)}$: 6-деметил-(I), 7-хлор-6-деметил-(II), 6-деметил-*4-эпи*-(III) и 7-хлор-6-деметил-*4-эпи*-тетрациклин (IV). Хлоргидрат I (полугидрат), т. пл. 203—209° (разл.) $[\alpha]^{25}D$ —259° (здесь и далее 0,5%; 0,1 н. H_2SO_4); II (сесквигидрат), т. пл. 174—178 (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —258°; хлоргидрат III, т. пл. 225—230° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —335°; хлоргидрат IV, т. пл. 214—216° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —323°. I и II продуцируются мутантом *Steptomyces aureofacients* Duggar (мутант S = 604). III и IV являются производными I и II соответственно. Различие новых соединений друг от друга и от ранее известных тетрациклинов, а также и сходство (напр., конфигурация у $C_{(4)}$, родственная тетрациклинам) подтверждено хроматографированием на бумаге, антибактериальной активностью и УФ- и ИК-спектрами. Особенностью I—IV является их значительно большая устойчивость по отношению к к-там и щелочам. Взаимное родство I—IV подтверждено тем, что каталитич. гидрирование (Pd/C, 1,1 *ат*) II приводит к I, а IV — к III; брожение в присутствии Cl^- продуцирует предпочтительно II, а в отсутствие Cl^- — I; в условиях эпимеризации (CH_3OH, H_2O, NaH_2PO_4) I и III, II и IV взаимно обратимы.

II. Для доказательства строения II использованы методы, применяемые ранее для доказательства строения тетрациклина (V) и хлор-V (VI). При перегонке II с Zn-пылью получен нафтацен (VII) ($\lambda_{макс}$ ($CHCl_3$) 420, 446, 477 *мμ*). Данные УФ-спектра, полученные для дистиллята VI, указывают на наличие смеси VII и 5-метил-VII. Нагревание II с конц. HCl приводит к ангидросоединению (VIII), т. пл. 205—210° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ 105° (*c* 0,467; 2-метоксиэтанол). УФ-спектр VIII подобен спектру ангидро-V. При окислении II в 1 н. NaOH O_2 выделен $(CH_3)_2NH$ и 3,4-диокси-2,5-диоксоциклопентанкарбоксамид-1, идентичный полученному из V и VI. Наряду с этим была получена β-(4-хлор-7-оксифталид-3)-глутаровая к-та (IX), т. пл. 194—195°, $[\alpha]^{25}D$ 2,5° (*c* 2; CH_3OH); метоксидиметиловый эфир (X) (действием CH_2N_2), т. пл. 119,5—120,5°. X гидролизуется до метоксидикислоты (XI), т. пл. 210—217°, которая образует метоксиангидрид (XII), т. пл. 242,5—243°. IX—XII имеют УФ- и ИК-спектры, характерные для фталидов. Восстановление II Zn-пылью в среде CH_3COOH приводит к дедиметиламинодеоксисоединению, т. пл. 212—217° (разл.), которое изомеризуется щелочами. Полученное изосоединение при пиролизе образует 4-хлор-7-оксифталид (XIII), т. пл. 155—157°.

III. Строение XIII, полученного при расщеплении II, подтверждено синтезом. 4-хлор-3-окси-7-метокси-3-метилфталид при окислении $KMnO_4$ в 0,5 н. NaOH (90°, 1 час) образует 4-хлор-3-окси-7-метоксифталидкарбоновую-3 к-ту, выход 67%, которая при восстановлении $NaBH_4$ в 1 н. NaOH превращена в 4-хлор-7-метоксифталидкарбоновую-3 к-ту, выход 90%, т. пл. 175—176° (разл.). Последняя при нагревании 15—10 мин. выше т-ры плавления декарбоксилируется с образованием 4-хлор-7-метоксифталида, выход 70%, т. пл. 167—168° (возгонка при 175°), кипячение которого (2,5 часа) с 48%-ной HBr приводит к XIII, выход 70%, т. пл. 158—159° (возгонка при 100°/15—20 *мм*). Приведены данные УФ-спектров полученных соединений.

М. Линькова

18124. Фитотоксические вещества и антибиотики. Сообщение 18: диапортин, фитотоксин из культуры *Endothia parasitica* (Murr.) And. Боллер, Гейман, Хардеггер, Куглер, Неф-Рот, Рознер (Welkstoffe und Antibiotica. 18. Mitteilung. Diaporthin, ein Welketoxin aus Kulturen von Endothia parasitica (Murr.) And. Boller A., Gäumann E., Hardegger E., Kugler F., Naef-Roth S., Rosner M.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 3, 875—880 (нем.)

Из культуральной жидкости *Endothia parasitica* (Murr.) And. выделен в чистом виде диапортин ($C_{13}H_{14}O_5$) (I), т. пл. 91,5—92,5° (из эф.-гексана (II) и возгонка в высоком вакууме при 80°), $[\alpha]D$ +58°, pK 11,17 (в 80%-ном 2-метоксиэтаноле) и из маточного р-ра в незначительном кол-ве побочный продукт (III) того же состава, т. пл. 76—77° (из эф.-II и многократной возгонки), $[\alpha]D$ +10,3°. I содержит OCH_3-, CH_3-группу и 2 активных атома H. I в пиридине с $(CH_3CO)_2O$ при ~ 20° дает ди-О-ацетил-I, т. пл. 66—67° (из эф.-II), $[\alpha]D$ 14,5°; и побочный продукт $C_{17}H_{18}O_7$, т. пл. 136—137°, $[\alpha]D$ —2,0°. I в щел. р-ре неустойчив и окисляется на воздухе с образованием монокарбоновой к-ты, т. пл. 115—116° (из эф.-II), $[\alpha]D$ +6,5°, pK 5,36; 5,54 (в 80%-ном 2-метоксиэтаноле); метиловый

эфир (CH_2N_2), т. пл. 99—99,5° (из циклогексана), [α]*D* +7,3°. Все т-ры плавления исправлены. Уд. вращение определялось в $CHCl_3$ при *c* = 1. Приведены данные ИК- и УФ-спектров, некоторые указывают на наличие I OH, CO-групп и конъюгированной C—C-связи. При испытании на увядание томатных побегов I при дозе 220 *мг/кг* показал меньшую активность, чем ликомарозмин и фузариновая к-та. Грибок выращивают на питательной среде (1 *г* $Ca(NO_3)_2$ по 0,25 *г* $MgSO_4$, KH_2PO_4, KCl и $FeCl_3$, 5 *г* Difco дрожжевого экстракта, 20 *г* глюкозы на 1 *л* воды) 20 дней при 18°. 50 *л* после насыщения NaCl при pH 4,5 экстрагируют 5 *л* C_6H_6, фильтруют через целит, упаривают досуха. Из остатка чистый I выделяют двумя путями: 1) эфирный р-р (5 *г* в 300 *мл*) последовательно экстрагируют насыщ. р-ром $KHCO_3$, 2 н. NaOH (на холоду), последний быстро подкисляют 2 н. H_2SO_4 и очищают противоточным распределением между C_6H_6 и фосфатным буфером pH 11,0 (5 *л* 0,05 *M* Na_2HPO_4 и 70 *мл* 0,1 н. NaOH); 2) методом распределительного хроматографирования на целите и силикагеле, смоченных смесью бензин (т. кип. 70—80°)-C_6H_6-CH_3OH-воды (3 : 1,5 : 4,5 : 1), вымывают системой бензин — C_6H_6. Для доказательства I хроматографируют на бумаге системой бензин — C_6H_6 — CH_3OH — вода (670 : 330 : 800 : 200), R_f 0,3 (проявление 2 н. NaOH, флуоресценция под ртутной лампой). Сообщение 17 см. РЖХим, 1957, 54395.

М. Линькова

18125. Фитотоксические вещества и антибиотики. Сообщение 19. Новый синтез фузариновой кислоты. Хардеггер, Никлес (Welkstoffe und Antibiotika. 19. Mitt. Eine neue Synthese der Fusarinsäure. Hardegger E., Nikles E.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 4, 1016—1021 (нем.)

Описан синтез фузариновой (3-*н*-бутилпиридинкарбоновой-6) к-ты (I). Все т-ры плавления исправлены. Р-цией 1 моля β-хлорвинилпропилкетона и 2 молей β-аминовинилпропилкетона (II) по методу Несмеянова (РЖХим, 1956, 78155) получают 5-*н*-бутирил-2-*н*-пропилпиридин (III), выход 85%, т. кип. 103—107° (в высоком вакууме); пикрат, т. пл. 81—82° (из сп. или этилацетата-циклогексана); пикролонат, т. пл. 132° (разл.; из сп.); йодметилат, т. пл. 98° (разл.; из этилацетата). Аналогичным образом из 50 *г* β-хлорвинилметилкетона и 84 *г* II приготовляют смесь, из которой выделяют 10,8 *г* 5-*н*-бутирил-2-метилпиридина, т. кип. 126—136°/11 *мм*, и 30,5 *г* **III**. Таким же образом и 20 *г* β-хлорвинилэтилкетона и 39 *г* II получают 17 *г* **III**. В реакционных продуктах не найден 3-бутирил-4-пропилпиридин. Поэтому высказано мнение, что II участвует в р-ции с хлорвинилкетонами в форме альдимина (т. е. по типу михаэлевской конденсации). Восстановление III по Кижнеру (90 *г* **III**, 90 *г* KOH, 100 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 700 *мл* триэтиленгликоля (110—120°, 1 час и 180—190°, 1,5 часа)) приводит к 5-*н*-бутил-2-*н*-пропилпиридину (IV), выход 91%, т. кип. 77—80° (в высоком вакууме); пикрат, т. пл. 70—71° (из сп.); пикролонат, т. пл. 154° (из сп.). Конденсацией (кипячение 96 час.) **IV** с бензальдегидом в $(CH_3CO)_2O$ синтезируют бензилиденовое производное (**V**), выход 78%, т. кип. 153—165°/0,2 *мм;* пикрат **V**, т. пл. 106—107° (из *н*-C_4H_9OH или CH_3OH). Окислением 100 *г* **V** в ацетоне (при +3°) с помощью $KMnO_4$ получают 33,7 *г* 5-бутил-2-пропионилпиридина (**VI**), т. кип. 95—98° (в высоком вакууме); семикарбазон, т. пл. 139—140° (из циклогексана). Встряхиванием (3,25 часа при 25°) 0,03 моля **VI** с р-ром 0,1 моля Br_2 и 0,45 моля NaOH в 300 *мл* воды и последующим подкислением до pH 4 получают **I**, выход 90%, т. пл. 100—102° (возгонка). Последний получают также и видоизмененным путем. Окислением (3 часа, 80°) 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH и 7,4 *г* **IV** переводят в N-окись (**VII**), выход 6,61 *г*, т. кип. 137—139° (в высоком вакууме); пикролонат, т. пл. 81—82°. (из бзл.-циклогексана). При кипячении (2 часа) 6,61 *г* **VII** в $(CH_3CO)_2O$ происходит перегруппировка с образованием 6,48 *г* 2-(α-ацетокси-*н*-пропил)-5-*н*-бутилпиридина (**VIII**), т. кип. 123—130° (в высоком вакууме); пикролонат, т. пл. 86—90° (из сп. и бзл.). Омылением 9 *г* **VIII** конц. HCl (17 час.) получают 6 *г* 5-*н*-бутил-2-(α-окси-*н*-пропил)-пиридина (**IX**), т. кип. 99—102° (в высоком вакууме); пикролонат, т. пл. 141—143° (разл.; из бзл.). Дегидратация 45 *г* **VIII** или 5,5 *г* **IX** с помощью конц. H_2SO_4 (95°, 6 час.) приводит к 5-*н*-бутил-2-*н*-пропенилпиридину, выход соответственно 23 *г* и 3,5 *г*, т. кип. 132—138° (в вакууме водоструйного насоса), пикрат, т. пл. 137—138° (из сп.). Окислением (0°) 2,5 *г* последнего $KMnO_4$ в ацетоне синтезируют 1,8 *г* **I**.

Г. Сегаль

18126. Фитотоксические вещества и антибиотики. Сообщение 20. Об индуцированных защитных веществах у орхидей. I. Боллер, Корроди, Гёйман, Хардеггер, Керн, Винтерхальтер-Вильд (Welkstoffe und Antibiotika. 20. Mitt. Über induzierte Abwehrstoffe bei Orchideen. I. Boller A., Corrodi H., Gäumann E., Hardegger E., Kern H., Winterhalter-Wild N.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 4, 1062—1066 (нем.)

Из клубней *Orchis militaris* L., зараженных грибком *Rhizoctonia repens* Bern. (27°, 10—14 дней), извлечены спиртом и эфиром нейтр. в-ва, растворимые в C_6H_6, и задерживающие рост мицелия данного грибка (см. Gäumann E., Braun R., Bazzigher G., Phytopath. Z., 1950, **17**, 36). Эта биологич. активность (БА) не исчезает при нагревании (100°) и при действии 2 н. к-т и щелочей. Хроматографированием на Al_2O_3 с вымыванием C_6H_6 выделены: кумарин, затем масло (I), т. кип. 135° (в высоком вакууме), [α]*D* +1,75 (*c* 2; сп.), и (в наибольшем кол-ве) орхинол $C_{16}H_{16}O_3$ (II), т. пл. 127° (после возгонки в высоком вакууме при 160°), [α]*D* 0,0° (*c* 3; CH_3OH), содержит 2 CH_3O-группы. Ацетат **II**, т. пл. 84° (из водн. CH_3OH); *n*-бромбензоат **II**, т. пл. 139° (из CH_3OH). Далее эфиром вымыто в-во (III), т. пл. 113° (из водн. CH_3OH), мол. в. 141, [α]*D* 0,0° (*c* 1; CH_3OH). БА (Е/*мг*): I 28; II 25; III 30. Свежие клубни не содержат **II**; он появляется при хранении клубней (10—14 дней) и без заражения их грибком, но в меньшем кол-ве, чем в зараженных клубнях. Приведены данные ИК-спектров **I**, **II** и **III**.

Г. Воробьева

18127. Частичный асимметрический синтез производных *n*-замещенного фенилаланина. Педраццоли (Partielle asymmetrische Synthese von Derivaten des *p*-substituierten-Phenylalanins. Pedrazzoli Andrea), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 80—85 (нем.)

Описано получение этилового (I), (—)-ментилового (II) и (—)-борнилового (III) эфиров α-бензоиламино-*n*-нитрокоричной к-ты и их восстановление до соответствующих эфиров α-бензоиламино-*n*-аминокоричной к-ты. При каталитич. гидрировании II происходит частичный ассиметрич. синтез и образуется смесь диастереомеров, после гидролиза которых получаются L- и D-*n*-аминофенилаланин с преобладанием L-изомера. К 196 *г* CH_3COOK в 1500 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 358 *г* гиппуровой к-ты и 302 *г* *n*-нитробензальдегида (разогревание до 70°). После постепенного охлаждения смеси до 35° выливают в 3,5 *л* ледяной воды. Выход 2-фенил-4-(*n*-нитробензаль)-оксазолона-5 (IV) 495 *г*, т. пл. 240—242° (из толуола). Гидрированием **IV** в этилацетате на 5%-ном Pd/Al_2O_3 при ~20° получен с 87% выходом 2-фенил-4-*n*-аминобензальоксазолон-5 (V), т. пл. 180—182° (из этилацетата). При 60° гидрирование идет быстрее, двойная связь не затрагивается. 147 *г* **IV** кипятят с 70 *мл* H_2SO_4 и 1 *л* спирта до полного раство-

рения. При 0° выпадает I, выход 85%, т. пл. 168—169,5° (из сп.). Этиловый эфир α-бензоиламино-*п*-аминокоричной к-ты (VI) получен гидрированием I при 20° на 5%-ном Pd/Al_2O_3 в этаноле. Выход 90%, т. пл. 163—164,5° (из сп.). Гидрированием I или VI на Pd/Al_2O_3 в CH_3OH при 50° получен с 90% выходом этиловый эфир DL-β-(4-аминофенил)-α-бензоиламинопропионовой к-ты (DL-VII), т. пл. 117—118° (из сп.). Этерификацией DL-*п*-нитрофенилаланина HCl спирт, с последующей обработкой $(C_6H_5CO)_2O$ получен этиловый эфир D,L-β-(-4-нитрофенил)-α-бензоиламинопропионовой к-ты (DL-VIII), который превращается с 93% выходом в DL-VII гидрированием на Pd/Al_2O_3 в CH_3OH Аналогично DL-VIII, из L-*п*-нитрофенилаланина получен L-VIII, т. пл. 119—121°, $[\alpha]^{20}D$ —72° (*c* 1; сп.), который прогидрирован на Pd/Al_2O_3 в L-VII, выход 94%, т. пл. 140—142,5° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 20° (*c* 1; сп.). 72 *г* (—)-ментола, 9,2 *г* Na в 300 *мл* абс. ксилола кипятят 16 час., к охлажд. фильтрату добавляют 700 *мл* абс. ксилола и 38 *г* IV. Через 10 мин. профильтрованный р-р обрабатывают 24 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают до кипения, охлаждают и высушенный осадок промывают 500 *мл* воды. Выход (—)-II 93%, т. пл. 170—171° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ — 21° (*c* 0,5; сп.). 45 *г* (—)-II в 550 *мл* этилацетата гидрируют на 5%-ной Pd/Al_2O_3 1 час, р-р упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 70%-ным спиртом. Выход (—)-ментилового эфира α-бензоиламино-*п*-аминокоричной к-ты (IX) 31 *г*, т. пл. 151—153° (из 70%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ —28° (*c* 1; сп.). IX можно получить из V аналогично II. 90 *г* II в 1 *л* этилацетата гидрируют на 5%-ной Pd/Al_2O_3 4 часа при 50°. Фильтрат упаривают до 300 *мл*. Выход (—)-ментилового эфира D-β-(-4-аминофенил)-α-бензоиламинопропионовой к-ты (D-X) 23 *г*, т. пл. 175—176° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ —9° (*c* 0,5; сп.). Маточный р-р упаривают досуха и получают 50 *г* (—)-ментилового эфира L-β-(-4-аминофенил-)-α-бензоиламинопропионовой к-ты (L-X), т. пл. 130—136° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 47,5° (*c* 2; сп.). 21 *г* L-X кипятят в стакане с 200 *мл* CH_3OH и 200 *мл* 6 н. HCl 3,5 часа, поддерживая постоянный объем жидкости добавлением 6 н. HCl. Упаривают до 80 *мл*, фильтрат упаривают досуха, остаток растворяют в миним. кол-ве воды, добавляют NH_4OH до pH 7,3. Получают L-*п*-аминофенилаланин, т. пл. 244—247° (вода), $[\alpha]^{25}D$ — 42° (*c* 1,6; вода). По такому же методу из D-X получают D-*п*-аминофенилаланин, т. пл. 245—248°, $[\alpha]^{25}D$ + 45° (*c* 1,6; вода). III получен аналогично II с 85% выходом, т. пл. 173,5—175° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ —5° (*c* 1; сп.). (—)-Борниловый эфир α-бензоиламино-*п*-аминокоричной к-ты получен аналогично IX, т. пл. 210—212° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 12,5° (*c* 1; сп.). (—)-Борниловый эфир β-(-4-аминофенил)-α-бензоиламинопропионовой к-ты получен из III гидрированием аналогично X, сгущением р-ра и обработкой циклогексаном, т. пл. 74—76° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$— 11° (*c* 1; сп.). Приведены $\lambda_{макс}$ в ультрафиолете. В. Степанов

18128. Приготовление и свойства 2-N-аминокислото-2-дезоксиглюкоз (глюкозоаминокислот) из глицина, аланина, лейцина и фруктозы. Хейнс, Брейер, Паульсен (Darstellung und Verhalten der 2-N-Aminosäure-2-desoxy-glucosen («Glucose-Aminosäuren») aus Glycin, Alanin, Leucin und Fructose. Heyns Kurt, Breuer Hermann, Paulsen Hans), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1374—1386 (нем.)

Описаны синтез N-D-фруктозиламинокислот из фруктозы (I) и глицина, D-аланина, L-аланина, β-аланина и L-лейцина и перегруппировка получаемых соединений в 2-N-аминокислото-2-дезокси-D-глюкозы (глюкозоаминокислоты). Одновременно в небольшом кол-ве образуются также производные D-маннозы. Первая стадия р-ции проходит спонтанно при нагревании в метаноле; иногда требуется добавка катализатора —NH_4Cl; для перегруппировки необходимо присутствие COOH-группы аминокислоты или добавленных органич. к-т. При нагревании до 115° с водн. органич. к-тами глюкозоаминокислоты разлагаются с обратной перегруппировкой в I и аминокислоты. D-глюкозоглицин (II). 10 *г* глицина в порошке нагревают до кипения 3 час. с р-ром 100 *г* сухой D-фруктозы в 600 *мл* абс. CH_3OH. Фильтрат сгущают в вакууме и остаток, растворенный в 200 *мл* воды, медленно пропускают через сильно кислый катионит (Lewatit S-100, H^+-форма, 3 × 500 *мл*). Промывают колонку водой и извлекают II 0,2 н. трихлоруксусной к-той (ТХУ). Собирают вытекающие фракции, дающие положительные р-ции с нингидрином и с $AgNO_3$ в NH_4OH. Для отделения II от примеси D-маннозоглицина (III) в-во освобождают от ТХУ и воды и растворяют светло-желтый сироп в 50 *мл* CH_3OH. После добавки 40 *мл* насыщ. водой бутанола выпадает II, выход 3,4 *г* (из воды, осаждают CH_3OH и сп.), $[\alpha]^{20}D$ +95° (4 мин.) → + 81°, конечное значение (*c* 2; вода). Из 0,1 *г* II и 0,15 *г* фенилгидразина в 1,2 *мл* воды (5 час., 0°) получен глюкозоглицинфенилгидразон, т. пл. 172—173° (разл.), $R_f = 0{,}3$. III выделен из маточных р-ров от II хроматографированием на целлюлозных колонках; извлечение водонасыщенным бутанолом, выход III 1,7 *г* в виде аморфного порошка, т. пл. 118—120° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —7° (не мутаротирует, *c* 2; вода). Фенилгидразон III, т. пл. 143—145° (разл.). D-глюкозо-D-аланин (IV) и D-глюкозо-L-аланин (V) получены из 60 *г* фруктозы, 5 *г* D,L-аланина и 0,5 *г* NH_4Cl (6 час. нагревания в 350 *мл* CH_3OH и 30 мин. нагрева фильтрата с 1 *г* безводн. щавелевой к-ты на водяной бане). Очистка, как для II. Из метанольного р-ра смеси 2,2 *г* IV и V при стоянии выпадает IV. Выход 580 *мг*, т. пл. 226—230°, $[\alpha]^{20}D$ = + 83° (4 мин.) → + 70° (*c* 2; вода). Фенилгидразон IV, т. пл. 218—220°, $R_f = 0{,}5$. Из сгущенного маточного р-ра от IV при добавлении изопропанола и стоянии выпадает V. Выход 320 *мг*, т. пл. 175—177° (разл.); из водн. метанола V выпадает с ½ моля воды; т. пл. 160° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +84° (4 мин.) → + 74° (*c* 2; вода). При действии 0,1 н. NaOH (100°, 10 мин.) или при нагревании с сильно основным анионитом Lewatit MH(OH) из IV и V отщепляются соответственно D- и L-аланин. D-глюкозо-β-аланин (VI) — из 2 *г* β-аланина и 20 *г* фруктозы (нагревание в 150 *мл* CH_3OH). После длительной очистки выделено 150 *мг* VI с т. пл. 153° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ + 74° (4 мин.) → + 62° (*c* 2; вода). D-глюкозо-L-лейцин (VII) — из 10 *г* L-лейцина и 100 *г* фруктозы (нагревание в 600 *мл* CH_3OH с 1,5 *г* щавелевой к-ты). Выход VII 1,5 *г*., т. пл. 186—187° (разл.) из бутанола; 165—167° (разл.) из водн. метанола, $[\alpha]^{20}D$ + 74° (4 мин.) → +63° (*c* 2; вода). Фенилгидразон VII, т. пл. 187—190° (разл.), $R_f = 0{,}7$. 2-N-глицино-2-дезокси-D-глюконовая к-та (VIII) получена окислением 300 *мг* II с 1 *г* HgO в 6 *мл* воды (30 мин., 100°). Выход VIII 138 *мг*, т. пл. 163—165° (разл.); $R_f = 0{,}02$, $[\alpha]^{20}D$ + 24° (*c* 2; вода). R_f определены в смеси бутанол-лед. уксусная к-та-вода (7 : 0,7 : 2,3). Е. Каверзнева

18129. Синтез 4-изопропилпролина. Осуги (4-Isopropylprolineの合成. 大杉邦三), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 355 (японск.)

5-изопропилпиперидон-2 при действии SO_2Cl_2 и красного P в CCl_4 дает 3,3-дихлор-5-изопропилпиперидон-2 (I), т. пл. 125—127°, а с Br_2 3,3-дибром-5-изопропилпиперидон-2 (II), т. пл. 125—127°, с высокими выходами. Нагревание I и II с $Ba(OH)_2$ приводит к образованию 4-изопропилпирролинкарбоновой-2 к-ты (III);

Ва-соль, т. пл. 115; этиловый эфир, т. кип. 83°/2 *мм*. При гидрировании над Pt из PtO_2 III дает 4-изопропилпролин, т. пл. 241° (разл.), R_f 0,74 (CH_3COOH-*н*-C_4H_9OH-вода). Н. Швецов

18130. Синтез изолейцина. Инуи, Канэко (イソロイシンの合成. 乾利成, 金子武夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1623—1625 (японск.)

На основе *п*-толуолсульфоната *втор*-бутанола (I) осуществлено две схемы синтеза изолейцина (II). К 11 *г* *втор*-бутанола и 47 *г* C_5H_5N добавляют (30 мин.) при —3° 32 *г* *п*-толуолсульфохлорида, перемешивают 2 часа при 0°, 4 часа при 20°, получают 26—28 *г* I, т. кип. 95—98°/0,03 *мм* (при перегонке значительно разлагается). К навеси $CH_3COCHNaCOOC_2H_5$ (получен обычным путем из 3,5 *г* Na и 20 *г* ацетоуксусного эфира) в 300 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям 35 *г* I, кипятят 15 час., получают этиловый эфир α-*втор*-бутилацетоуксусной к-ты (III), выход 19%, т. кип. 104—109°/18 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 69,5—70,5°. К $NaCH(COOC_2H_5)_2$ (получен обычным путем из CH_3ONa и 18 *г* малонового эфира) в 160 *мл* толуола при 100° добавляют по каплям 25 *г* I, нагревают при 120° 15 час., получают диэтиловый эфир *втор*-бутилмалоновой к-ты (IV), выход 33%, т. кип. 122—127°/33 *мм*, т. пл. 73—75°; диамид, т. пл. 236° (разл.). К р-ру 1 *г* Na в 25 *мл* безводн. спирта при —5° добавляют по каплям 6,6 *г* IV и 5,2 *г* *н*-C_4H_9ONO, перемешивают при 0° 2 часа, отгоняют в вакууме при 40°, обрабатывают водой, извлекают эфиром после подкисления, эфир извлекают 10%-ным NaOH, щел. вытяжку нагревают 10 мин. на водяной бане и подкисляют, получают α-оксимино-β-метилвалериановую к-ты (V), выход 45%, т. пл. 142—145° (из бзл.). Через р-р 3,7 *г* III в 10 *мл* 4,7%-ной HN_3 в $CHCl_3$ при —10° 3 часа пропускают сухой HCl при 0°, добавляют конц. HCl. Водн. слой разбавляют водой и кипятят 4 часа, получают II, выход 58%, т. пл. 263—264° (разл.; из водн. сп.). К 0,75 *г* V в 40 *мл* спирта, поддерживая кислотность 2 н. по HCl, добавляют 100 *г* 2,3%-ной Na=Hg, получают 0,2 *г* II. Л. Яновская

18131. Синтез индолил-3-ацетил-D,L-аспарагиновой кислоты и родственных соединений. Гуд (The synthesis of indole-3-acetyl-D,L-aspartic acid and related compounds. Good Norman E.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 9, 1356—1358 (англ.)

Синтезирована индолил-3-ацетил-D, L-аспарагиновая к-та (I) действием дибензилового эфира D, L-аспарагиновой к-ты (II) на индолил-3-уксусную к-ту (III) в присутствии дициклогексил-карбодиимида (IV) с последующим гидрогенолизом бензильных групп. Аналогично получены 2,4-дихлорфеноксиацетил-D, L-аспарагиновая к-та (V), индолил-3-пропионил-D, L-аспарагиновая к-та (VI) и индолил-3-бутирил-D, L-аспарагиновая к-та (VII), однако VI и VII закристаллизовать не удалось. 13,3 *г* D, L-аспарагиновой к-ты суспендируют в 100 *мл* бензилового спирта, содержащего 22 *г* бензолсульфокислоты, нагревают 5—10 мин. на паровой бане, прибавляют 300 *мл* горячего CCl_4, отгоняют 10 *мл* дистиллята, присоединяют реакционную колбу к аппарату Сокслета с патроном, наполненным безводн. $MgSO_4$ (25 *г*), и экстрагируют ~12 час., выдерживают смесь несколько часов при ~20°, отфильтровывают бензолсульфонат дибензилового эфира D, L-аспарагиновой к-ты (VIII) и промывают VIII CCl_4 и эфиром, выход VIII 85%. 40 *г* VIII суспендируют в 300 *мл* абс. эфира, прибавляют при перемешивании 14 *мл* $(C_2H_5)_3N$, перемешивают 30 мин. и фильтруют, операцию повторяют. Объединенный фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 500 *мл* эфира с 10 *мл* бензилового спирта и пропускают ток HCl. Выход хлоргидрата II 83%. 400 *мг* хлоргидрата II суспендируют в 5 *мл* тетрагидрофурана (IX), прибавляют при перемешивании 0,16 *мл* $(C_2H_5)_3N$, через несколько минут фильтруют, промывают осадок IX, объединенный р-р нагревают в токе воздуха до удаления IX, прибавляют 175 *мг* III и 1 *мл* IX, охлаждают до ~20°, прибавляют 220 *мг* IV в 0,5 *мл* IX, оставляют смесь на ~12 час. при ~20°, прибавляют 10 *мл* этилацетата и отфильтровывают N, N'-дициклогексилмочевину, фильтрат промывают 0,1 н. HCl, 0,2 н. $NaHCO_3$ и водой, р-рители отгоняют, остаток растворяют в 50 *мл* *н*-бутанола и гидрируют над 5%-ным Pd/C при 3 *ат*. Фильтрат экстрагируют 0,1 н. HCl, водой и трижды 0,5 н. $NaHCO_3$ (5,2,5 и 2,5 *мл*), соединенные бикарбонатные экстракты извлекают эфиром и подкисляют водн. слой 80%-ной H_3PO_4 до pH 2, выход I 57%, т. пл. 190—191° (из воды). Выход V 50%, т. пл. 212—214° (из 50%-ного сп.). Ю. Швачкин

18132. Синтез N-α-(2,4-динитрофенил)-D,L-гистидина. Харник, Марголиаш (Synthesis of N-α-(2,4-dinitrophenyl)-D,L-histidine. Harnik M., Margoliash E.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1650—1653 (англ.)

Синтезирован N-α-(2,4-динитрофенил)-D, L-гистидин (I) действием N-(2,4-динитрофенил)-аминомалонового эфира (II) на хлоргидрат 4-хлорметилимидазола (III) с последующим декарбэтоксилированием. К 1,75 *г* аминомалонового эфира и 1 *г* $NaHCO_3$ в 20 *мл* воды прибавляют р-р 2 *г* фтор-2,4-динитробензола в 40 *мл* спирта, встряхивают 1 час, через 12 час. отфильтровывают II, выход 83%, т. пл. 102,5—103,5° (из сп.). УФ-спектр II: $\lambda_{макс}$ 260, 334 *мμ*; $\varepsilon_{макс}$ 9,520, 15,800; $\lambda_{мин}$ 243, 285 *мμ*; $\varepsilon_{мин}$ 8,750 и 3,150 (в сп.); R_f 0,95 (C_4H_9OH-$HCOOH$-H_2O). К р-ру 0,38 *г* Na в 30 *мл* спирта прибавляют 2,796 *г* II и 1,255 *г* III, через ~12 час. прибавляют 200 *мл* воды и 5 *мл* CH_3COOH и закристаллизовавшееся масло перекристаллизовывают из спирта; выход этилового эфира β-имидазолил-α-карбэтокси-α-(2,4-динитрофениламино)-пропионовой к-ты (IV), 35%, т. пл. 138—139°.; (разл.; из ксилола или сп.). УФ-спектр IV: $\lambda_{макс}$ 256, 337 *мμ*; $\varepsilon_{макс}$ 8,400, 15,500; $\lambda_{мин}$ 245, 286 *мμ*, $\varepsilon_{мин}$ 8,100, 2,750 (в сп.). Обработкой IV спирт. HCl получают хлоргидрат IV, т. пл. 179—182°, R_f 0,81 (C_4H_9OH-$HCOOH$-H_2O). 0,763 *г* хлоргидрата IV кипятят 8 час. с 3 *мл*. конц. HCl, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в CH_3OH, хроматографируют 18 час. на 10 слоях бумаги ватман № 3ММ длиной 50 *см* (C_4H_9OH-$HCOOH$-H_2O), вырезают пятна с R_f 0,54, экстрагируют 30%-ной CH_3COOH и упаривают экстракт, выход I 43%. В-во медленно разлагается на воздухе, т. пл. 250° (обугливание, из воды). УФ-спектр I; $\lambda_{макс}$ 265; 361 *мμ*; $\varepsilon_{макс}$ 8,100, 15,800; $\lambda_{мин}$ 247, 229 *мμ*; $\varepsilon_{мин}$ 6,600, 2,600 (в воде). Растворяют 157 *мг* в смеси 15 *мл* CH_3OH с 5 *мл* CH_3COCl, через сутки р-р упаривают; получают 96 *мг* хлоргидрата метилового эфира I, т. пл. 195° (разл.; из CH_3OH), R_f 0,62 (C_4H_9OH-$HCOOH$-H_2O). Ю. Швачкин

18133. Синтез L- и D-5-окситриптофанов. Моррис, Армстронг (Preparation of 5-hydroxy-L-and D-tryptophan. Morris Allan J., Armstrong Marvin D.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 306—308 (англ.)

Синтезирован N-карбобензокси-5-бензилокси-DL-триптофан (I) и разделен на оптич. изомеры, из которых получены 5-окси-L-триптофан (II) и 5-окси-D-триптофан (III). Конфигурация II и III установлена сравнением их оптич. вращения с вращением триптофана, характером изменения вращения II в кислых р-рах и образованием анилида L-I в присутствии папаина. К суспензии 0,064 моля 5-бензилокси-DL-триптофана в р-ре 2,6 *г* NaOH в 450 *мл* воды прибавляют за 80 мин. 0,072 моля карбобензоксихлорида и 72 *мл* 1 н. NaOH (в 5 порций)

при —5° и pH 10. Оставляют на 30 мин. при 0°, доводят медленно до ~20° и р-р экстрагируют эфиром, подкисляют HCl до pH 1,5 и экстрагируют этилацетатом (250 *мл* × 3). Упариванием этилацетатных вытяжек получают **I**, выход 81%, т. пл. 133—134° (из бзл.). 47,5 *г* **I** разделяют с помощью 34,8 *г* безводн. хинина фракционированной кристаллизацией из C_6H_6 (750 *мл*). Менее растворимую соль, $[\alpha]^{22}D - 94{,}3°$ (*c* 1; абс. сп.), суспендируют в 250 *мл* воды и 150 *мл* этилацетата, прибавляют 6 н. HCl до pH 1,5 и экстрагируют этилацетатом. Экстракты промывают HCl (pH 1,5) и упаривают в вакууме, получают 12,6 *г* D-I, т. пл. 98—99° (из бзл.), $[\alpha]^{22}D + 10{,}3°$ (*c* 1; абс. сп.). Из фильтратов выделяют соль L-I и хинина с $[\alpha]^{22}D - 32{,}4°$ (*c* 1; абс. сп.), которую аналогично превращают в L-I, выход 12,7 *г*, т. пл. 97—99, $[\alpha]^{22}D - 10{,}1°$ (*c* 1; абс. сп.); анилид L-I (получен р-цией L-I с анилином под действием меркурипапаина), т. пл. 187° (из абс. сп.). 2 *г* L-I гидрируют в 150 *мл* спирта над 0,3 *г* PdO_2, прибавляют горячей воды, фильтруют, упаривают в вакууме (в токе N_2) и остаток промывают этилацетатом и кристаллизуют из воды в атмосфере N_2 **II**, выход 80%, т. пл. 273° (разл.), $[\alpha]^{22}D - 32{,}5°$ (*c* 1; вода); $+ 16{,}0°$ (*c* 1,4, 1 н. HCl); пикролонат, выход 82%, т.пл. 184—186° (разл.; из воды). Аналогично из D-I получают **III**, выход 61%, т. пл. 274° (разл.), $[\alpha]^{22}D + 32{,}2°$ (*c* 1; вода). С. Аваева

18134. Перегруппировки окисей третичных аминов. Окись N,N-диметилтриптамина. Фиш, Джонсон, Хорнинг (*t*-Amine oxide rearrangements. N,N-dimethyltryptamine oxide. Fish M. S., Johnson N. M., Horning E. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3668—3671 (англ.)

Окиси типа $(R_1)(R_2)(CH_3)NO$ при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ превращаются в соответствующие *втор*-амины и формальдегиды (Polonovski M., Polonovski M., Bull. Soc. chim. France, 1927, 1190). В данной статье изучена перегруппировка окиси N,N-диметилтриптамина (**I**) в водн. среде в присутствии Fe^{3+}. Показано, что при кипячении 10 μмолей **I**, 30 μмолей $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и 37 μмолей $(COOH)_2$ в 1 *мл* воды (15 мин., 95—100°) образуются N,N-диметилтриптамин (**II**), N-метилтриптамин (**III**), формальдегид или муравьиная к-та. **II**, **III** и невошедший в р-цию **I** определялись с помощью хроматографии на бумаге с последующим промером на денситометре, а также вымыванием **II** и **III** спиртом и сравнением с препаратами **II** и **III**. Показано, что ионы Co, Ni, Cu, Mn, Zn не могут заменить Fe^{3+}. Предложен следующий механизм перегруппировки: (I) $R(CH_2)_2NO(CH_3)_2 \xrightarrow[ag,H^+]{Fe^{3+}} R(CH_2)_2N(CH_3)CH_2OH \xrightarrow{ag.H^+}$ III + HCHO; HCHO + I → → II + HCOOH; R = 3-индол. Осуществлен метод синтеза **II** по схеме: метил-3-индолацетат → N,N-диметил-3-индолацетамид → **II**, т. пл. 71—73° (из гексана). Я. Нехлин

18135. Введение N-фталильной группы в производные аминокислот, чувствительных к нагреванию. Баленович, Гашперт, Штимац (Introduction of the N-phthaloyl group into heat-sensitive amino acid derivatives; N-phthaloyl-L-aspartic acid. Balenović K., Gašpert B., Štimac N.), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 2, 93—95 (англ.; рез. сербохорв.)

См. РЖХим, 1957, 57655.

18136. Тозил-α-аминокислоты. I. Разложение хлорангидридов и азидов водной щелочью. Бичам (Tosyl-α-amino acids. I. Degradation of the acid chlorides and azides by aqueous alkali. Beecham A. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3257—3261 (англ.)

Синтезированы тозиламинокислоты (**I**): глицина (**Iа**), DL-аланина (**Iб**), DL-α-амино-*н*-масляной к-ты (**Iв**), α-аминоизомасляной к-ты (**Iг**), DL-валина (**Iд**), DL-норлейцина (**Iе**), L-лейцина (**Iж**), β-аланина (**Iз**), L-пролина (**Iи**) L-глутаминовой к-ты (**Iк**) и изучено расщепление хлорангидридов и азидов **I** водн. щелочью. Хлорангидриды **Iб — Iж** расщепляются 1 н. NaOH до амида *n*-толуолсульфокислоты (**II**), карбонильного соединения, CO и Cl′. Азиды **Iб** и **Iд** дают **II**, карбонильное соединение, N_2 и NCO′. Хлорангидриды **Iа, Iз** и **Iи** в тех же условиях подвергаются только гидролизу до **I**. Автор предполагает, что предварительным условием расщепления является возможность образования сульфамидного аниона и степень расщепления зависит от силы индукционного эффекта боковой цепи, связанной с α-углеродным атомом. **I** получены по методике Харингтона и Могриджа (J. Chem. Soc., 1940, 706), выход **Iв** 62%, т. пл. 152—153° (из воды), **Iд** 71%, т. пл. 166—167° (ацетон + вода), **Iг**, 23%, т. пл. 149—150° (из воды). 0,01 моля **I** и 0,015 моля PCl_5 в 200 *мл* абс. эфира встряхивают до растворения органич. в-ва; из фильтрата высаживают хлорангидриды **I** петр. эфиром. Получены хлорангидриды (перечисляются т. пл. в °C): **Iа,** 82—84; **Iб,** 93—94; **Iв,** 56—57; **Iг,** 115—116; **Iд,** 76—78; **Iе,** 70—72; **Iж,** 83—85°; **Iз,** 82—84; **Iи,** 56—57,5°; **Iк,** 106—107 (из бзл. + эф.). К охлажд. р-ру 2,6 *г* хлорангидрида **Iб** в 35 *мл* ацетона медленно прибавляют р-р 0,8 *г* NaN_3 в 20 *мл* воды. Через 10 мин. (0°) разбавляют 200 *мл* водн. Азид сушат над силикагелем, выход 2,2 *г*, т. пл. 74° (разл.; переосаждают из ацетона водой). Аналогично получают азид **Iд,** т. пл. 66° (разл.; т-ра плавления изменяется от скорости нагревания). Из хлорангидридов **Iб** и **Iд** получены этиловые эфиры **Iб,** т. пл. 66—67° (из бзл.+ петр. эф.), и **Iд,** т. пл. 86—88°, и также амиды **Iб,** т. пл. 195—196°; **Iд,** т. пл. 245—246°. При растворении 2,9 *г* хлорангидрида **Iд** в 20 *мл* холодной 1 н. NaOH бурно выделяется окись углерода и появляется запах изомасляного альдегида. При подкислении р-ра конц. HNO_3 выделяют 1,64 *г* **II,** т. пл. 137—137,5 (из воды). Аналогично проводят р-цию и с другими хлорангидридами. Азиды **Iб** и **Iд** с 1 н. NaOH разлагаются не полностью; частично идет гидролиз до **I**. Амиды и эфиры **Iб** и **Iд** с 1 н. NaOH на холоду не изменяются, при нагревании они гидролизуются до **I**. Высказаны предположения о механизме реакции. Р. Грачева

18137. Заметка об уреидах, выделенных в качестве побочных продуктов в синтезе аминокислот. Берленд, Кристиан (A note on ureido derivatives isolated as by-products in amino acid synthesis. Burland P. D., Christian J. D.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 5, 444—448 (англ.)

Амиды α-уреидопропионовой (**I**) и α-уреидоизовалериановой (**II**) к-т образуются с выходом 10—20% в синтезе 5-метил-(**III**) и 5-изопропилгидантоина (**IV**) (Gaudry R., Can. J. Research, 1948, B, **26**, 773). **I, II** циклизованы в **III, IV** и гидролизованы непосредственно в соответствующие аминокислоты. 1 моль CH_3CHO прибавляют за 30 мин. к 1 молю HCN и 2 *мл* 10%-ного NaOH при 0—10° и размешивают 1 час при 25°; полученный $CH_3CH(OH)CN$ нагревают с 2 молями $(NH_4)_2CO_3$ в 400 *мл* воды при 55° 1 час, упаривают до 250 *мл* и кристаллизуют; фильтрат упаривают вновь, получают **III,** выход 82%. При третьей кристаллизации выделяют **I,** т. пл. 199—200° (из воды) (все т-ры исправлены). 2 *г* **I** в 100 *мл* HCl (к-ты) кипячением 2 часа превращают в **III,** т. пл. 145°. 0,1 моля **I** гидролизуют в 600 *мл* воды с 0,33 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ при 150—160° 4—5 час., выход DL-аланина 8,4 *г*, т. пл. 295° (разл.). Аналогично получены **IV,** т. пл. 147,5—148,5°; **II,** т. пл. 240° (из CH_3OH) и DL-валин (гидролизом **II** с $Ca(OH)_2$). Даны ИК-спектры **I, II, III, IV**.

М. Шварцберг

18138. Новый синтез 3-йод-4′-метокситироальдегида с целью приготовления 3-йод-DL-тиронина и его

структурных аналогов. Рош, Мишель, Нуньес, Жакмен (Nouvelle synthèse du 3-iodo-4'-méthoxy-thyroaldéhyde en vue de la préparation de la 3-iodo-DL-thyronine et de ses analogues structuraux. Roche Jean, Michel Raymond, Nunez Jacques, Jacquemin Claude), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 11, 1507—1508 (франц.)

Разработан новый метод синтеза 3-йод-4'-метокситироальдегида (I). Синтез включает три стадии: 1) конденсация 3-нитро-4-хлорбензальдегида (II) с 4-метоксифенолом (III); 2) восстановление в амин и 3) диазотирование с последующим разложением в присутствии KJ до альдегида. 3-нитро-4-(4'-метоксифенокси)-бензальдегид (IV). 12 *г* **II**, 24 *г* **III**, 4,3 *г* K_2CO_3 и 0,640 *г* $NaHSO_3$ суспендируют в воде и кипятят 1,5 часа на масляной бане. Выливают реакционную массу в большой объем воды. После отделения избытка **II** в виде растворимой в воде Na-соли выделен **IV** с выходом в 70%, т. пл. 63—64°. Хлоргидрат 3-амино-4-(4'-метоксифенокси)-бензальдегида (**V**). В р-р 5 *г* $SnCl_2 \cdot H_2O$ в 4 *мл* конц. HCl вносят 2 *г* **IV**, взбалтывают 2 часа и затем нагревают 5 мин. до 80° на водяной бане. Прибавляют 30% NaOH в избытке, извлекают C_6H_6, экстракт сушат над $CaCl_2$ и пропускают HCl (газ), выпадает **V**, выход 87%, т. пл. 92—93°. Свободный амин имеет т. пл. 97—98° (из C_6H_6). Для диазотирования 14 *г* **V** растворяют в 87,5 *мл* H_2SO_4 (1 : 5), добавляют 112 *мл* воды и вносят за 1 час при т-ре от —2 до —5° 6,3 *г* $Ba(NO_2)_2$ в 112 *мл* воды. Оранжевый р-р выливают в кипящий р-р 46,9 *г* KJ, содержащий немного Cu-пыли. Продукт р-ции после восстановления J_2 бисульфитом извлекают бензолом, получают **I**, выход 50%, т. пл. 81° (из лед. CH_3COOH). Е. Каверзнева

18139. Продукты термического превращения аминокислот. I. Хейнс, Павель (Thermische Umwandlungsprodukte von Aminosäuren I. Heyns Kurt, Pavel Konrad), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 2, 97—109 (нем.)

Проведено подробное исследование превращений аминокислот при нагревании выше т-ры разложения. При нагревании глицина (I), смешанного с кварцевым песком, в токе N_2 при 260—280° 2 часа образуется сложная смесь в-в. Среди нелетучих продуктов преобладает сходное по свойствам с гуминовыми к-тами черное в-во термоглицинмеланоид (II), которое может быть разделено на кислые, основные и амфотерные фракции. II содержит ~ 20% N. Среди низкомолекулярных твердых продуктов пиролиза идентифицированы D, L-аланин, глицил-глицин, 2,5-дикетопиперазин, аспарагиновая, щавелевая, янтарная и фумаровая к-ты. Среди летучих продуктов найдены H_2O, NH_3, CH_3NH_2, HCN и CO_2. Кратко описаны опыты по термич. разложению аланина, норлейцина, фенилаланина, тирозина и желатины. Авторы высказывают предположения о возможных путях образования продуктов пиролиза I. Предполагается, что такого рода процессы могли иметь место при первичном синтезе органич. в-в на Земле. Приведен обзор литературы по гуминам и меланоидам. В. Степанов

18140. Продукты термического превращения аминокислот. II. О термоглицинмеланоиде. Хейнс, Павель (Thermische Umwandlungsprodukte von Aminosäuren. II. Über das Thermoglycin-melanoid. Heyns Kurt, Pavel Konrad), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 2, 109—115 (нем.)

Описаны свойства «термоглицинмеланоида» (I) (см. пред. реф.). Средний мол. вес ~ 1000 (криоскопия в кочевине). По ряду признаков I напоминает меланоиды и гуминовые к-ты. При нагревании I с водой при 120—130° в автоклаве и с конц. HCl при 110° в запаянной трубке происходит расщепление I с образованием тех же низкомолекулярных в-в, которые были идентифицированы ранее как продукты термич. превращения глицина. В. Степанов

18141. Синтез *n*-толуолсульфонатов бензиловых эфиров аминокислот. Идзумия, Макисуми (アミノ酸のベンジルエステル-p-トルエンスルホン酸塩の合成. 泉屋信夫, 牧角啓), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 662—664 (японск.)

0,1 моля аминокислоты, 0,12 моля *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ и 60—80 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ нагревают при 110—120° до растворения, отгоняют летучие в-ва при 110—130°/4—6 *мм* и получают *n*-толуолсульфонаты бензиловых эфиров аминокислот. Получены (даны исходные аминокислоты, т. пл. °С бензилового эфира *n*-толуолсульфоната, $[\alpha]^{13}D$): глицин, 132,— ; β-аланин, 138—139,—; L-аланин, 114, —6,8° (*c* 2; вода); хлоргидрат, т. пл. 139—140° (из сп.-эф.), —11,2° (*c* 2; 0,1 н. HCl); α-аминоизомасляная к-та, 154, —; L-α-амино-*н*-масляная к-та, 117, —6,3° (*c* 2; сп.); L-валин, 157—159, —3,5° (*c* 2; р-р в сп.); L-лейцин, 154—155, + 0,5° (*c* 2; сп.); L-норлейцин, 127, —9° (*c* 2; сп.); L-фенилаланин, 165, + 7,2° (*c* 2; диметилформамид (ДМФА); L-тирозин, 174—175, —5,6° (*c* 2; ДМФА); L-аспарагиновая к-та (дибензиловый эфир *n*-толуолсульфоната), 151—152, —4° (*c* 2; ДМФА); L-глутаминовая к-та (дибензиловый эфир *n*-толуолсульфоната), 142, + 8,2° (*c* 2; ДМФА); хлоргидрат, т. пл. 129—130° (из сп.-эф.); L-лизин (бензиловый эфир ди-*n*-толуолсульфоната), 147—149, —2,8° (*c* 2; вода); окси-L-пролин, 107—109 (моногидрат), —21,8° (*c* 2; вода). Л. Яновская

18142. Введение боковых цепей в полиглицин, диспергированный на твердой поверхности. I. Акабори, Окава, Сато (Introduction of side chains into polyglycine dispersed on solid surface. I. Akabori Shiro, Okawa Kenji, Sato Mikio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 5, 608—611 (англ.)

Поликонденсацией глицин-N-карбоксиангидрида (I) или этилового эфира глицина (II) в присутствии каолинита (III) получен полиглицин (IV), диспергированный на поверхности III. Показано, что часть глициновых остатков **IV**, диспергированного на **III**, легко конденсируется с формальдегидом (**V**) или ацетальдегидом (**VI**) в остатки серина или треонина, причем превращению подвергаются как концевые, так и неконцевые глициновые остатки. При действии **V** или **VI** на порошкообразный **IV** без твердого носителя возникновение боковых цепей практически не наблюдается. Р-р 5 *г* карбобензоксиглицина и 2,3 *мл* $SOCl_2$ в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 5 мин., охлаждают, получают 1,9 *г* **I**. К р-ру 2 *г* **I** в 20 *мл* диоксана прибавляют 4 *мл* C_5H_5N, р-р оставляют при ~ 20° в запаянной трубке, через 4—5 дней высаживают **IV** смесью эфира и петр. эфира, выход 0,8 *г*. К р-ру 2 *г* **I** в 20 *мл* диоксана и 4 *мл* C_5H_5N прибавляют 15 *г* **III**, смесь оставляют при ~ 20° в запаянной трубке на 18 час. при периодич. встряхивании, нагревают 2 часа до 70°, промывают эфиром и водой, выход полиглицинкаолинита (**VII**) 16,5 *г*. **VII** получают также нагреванием **II** с III 5 час. до 130°. Содержание N в препаратах **VII** составляет 1,26—1,58%. 150 *мг* **VII** (N 1,38%) суспендируют в 10 *мл* 4%-ного р-ра $NaHCO_3$, смешанного с 0,3 *мл* динитрофторбензола, растворенного в 10 *мл* спирта, встряхивают 7 час. при ~ 20°, отгоняют спирт, кипятят 3 часа с 10 *мл* 12 н. HCl и образовавшийся динитрофенилглицин экстрагируют эфиром, очищают на колонке силикагеля и колориметрируют. Содержание азота концевых групп 0,0098%. Степень полимеризации 140. По определению азота концевых групп по Ван-Сляйку степень полимеризации равна 172. **VII** обрабатывают водн. р-ром **V** или **VI** в присутствии основного катализатора [K_2CO_3, $NaHCO_3$, $(C_2H_5)_3N$] при 60—100°, осадок отфильтровывают и промывают спиртом. Кипятят аликвотную пробу в-ва 5 час. с 6 н. HCl,

III отфильтровывают, HCl удаляют упариванием со спиртом, р-р разбавляют водой, нейтрализуют до pH 7 и динитрофенилируют; динитрофениламинокислоты разделяют хроматографией на силикагеле и колориметрируют. Отношение оксиаминокислота : глицин = = 0,014—0,030. Ю. Швачкин

18143. Синтез γ-поли-(γ-L-глутамил-D-глутаминовой)-кислоты. К установлению строения полипептида. *B. Subtilis.* **Брукнер, Вейн, Кайтар, Ковач** (Synthese der γ-Poly-(γ-L-glutamyl-D-glutaminsäure). Ein Beitrag zur Konstitutionsermittlung des Subtilis-Polypeptids. Bruckner V., Wein J., Kajtar M., Kovács J.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 4, 89—90 (нем.)

Путем полиавтоконденсации бромгидрата α, α'-диметил-γ'-тиофенилового эфира (I) γ-L-глутамил-D-глутаминовой к-ты получена γ-поли-(γ-L-глутамил-D-глутаминовая)-к-та (II). Межмолекулярное полиацилирование I до полиэфира (III) и переход от III к II осуществлены ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 19385). Водн. р-р II не обнаруживает биуретовой и дает очень слабую нингидринную р-цию. Водн. р-р II дает р-цию преципитации с сывороткой лошади, иммунизированной против сибирской язвы. Синтетич. γ-поли-L-глутаминовая к-та и полиглутаминовые к-ты другого строения этой р-ции не обнаруживают. Результаты опытов свидетельствуют о том, что р-ция полипептида сибиреязвенных антител и γ-полиглутаминовых к-т в отношении конфигурации последних стереоспецифична лишь до известного предела. Поэтому не исключено, что в пептидных цепях полипептида *B. subtilis* остатки D- и L глутаминовых к-т присутствуют вместе. Ю. Швачкин

18144. Синтез α,γ-поли-D-глутаминовой кислоты. Брукнер, Секерке, Ковач (Synthese der α,γ-Poly-D-glutaminsäure. Bruckner V., Szekerke M., Kovács J.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 4, 90 (нем.)

Получена α, γ-поли-D-глутаминовая к-та (I) омылением полиэфира, образующегося при полиавтоконденсации α, γ'-диметилового эфира (II) γ-D-глутамил-D-глутаминовой к-ты в диметилформамиде в присутствии дициклогексилкарбодиимида. Т. пл. II 147°, $]\alpha]^{20}D - 17{,}7°$ (*c* 2,75; CH_3OH) I аналогична своему L-антиподу по растворимости, биуретовой и нингидриной р-циям. Для I $[\alpha]^{20}D + 11{,}6°$ (*c*, 11; H_2O). Значение мол. веса I (3260), вычисленное из значения аминоазота (0,43), требует уточнения. Хроматография на бумаге (бутанол-уксусная к-та-вода) указывает, что I представляет собой многочленный полипептид, остающийся неподвижным в месте нанесения. Водн. р-р I так же, как и водн. р-р ее L-антипода, не дает р-ции преципитации с сывороткой лошади, иммунизированной против сибирской язвы, что указывает не только на стереоспецифичность, но и на структурную специфичность р-ции полипептида сибиреязвенных антител с полиглутаминовыми к-тами. (см. пред. реф.). Ю. Швачкин

18145. Синтез пептидов аминолизом нитрофениловых эфиров. Боданский (Synthese von Peptiden durch Aminolyse von Nitrophenylestern. Bodánszky M.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **10**, № 4, 335—346 (нем.; рез. англ., русск.)

Описано получение фениловых, нитрофениловых и тиофениловых эфиров фталил- и карбобензоксиаминокислот и применение их в синтезе пептидов. а) Хлорангидрид ацилированной аминокислоты сплавляли со 100% избытком фенола (нитрофенола, тиофенола) до прекращения выделения HCl. Плав растворяли в CH_3COOH или CH_3OH и добавлением воды выделяли соответствующий эфир. б) К 0,01 моля ацилированной аминокислоты и 0,01 моля $(CH_3)_3N$ или N-этилпиридина в 10 *мл* $CHCl_3$ или тетрагидрофурана добавляли при охлаждении 0,01 моля этилового эфира хлоругольной к-ты. Через 8 мин. вносили 0,01 моля фенола, нагревали 1—2 мин. до кипения и отгоняли $CHCl_3$. Из р-ра тетрагидрофурана эфир высаживали водой. Ниже приведены название соединения, выходы в % по методу а и б, т. пл. °С и уд. вращение: фениловый эфир фталилглицина (I), 63, 57, 124—125 (из CH_3OH); тиофениловый эфир фталилглицина (II), 47, 76, 103—106 (из CH_3OH); *о*-нитрофениловый эфир фталилглицина (III), 27, 72, 170—172 (из сп.); *м*-нитрофениловый эфир фталилглицина (IV), 77, 75, 158—160 (из водн. сп.); *п*-нитрофениловый эфир фталилглицина (V), 90, 84 180—181,5 (из CH_3OH или водн. диоксана); 2,4-динитрофениловый эфир фталилглицина (VI), б 81, 217 (из диоксана или CH_3OH); *п*-нитрофениловый эфир карбобензоксиглицина, б 50, 128 (из CH_3OH); *п*-нитрофениловый эфир фталил L-аланина, б 67,5, т. пл. 127 (из CH_3OH), $[\alpha] D - 92°$ (*c* 5; в диоксане); *п*-нитрофениловый эфир фталил-L-лейцина, б 55, 82 (из CH_3OH), $]\alpha] D - 104°$ (*c* 1; в диоксане); *п*-нитрофениловый эфир фталил-D-лейцина, б 54, 82 (из CH_3OH), $[\alpha] D + 100°$ (*c* 1; в диоксане); *о*-нитрофениловый эфир N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеина, б 5,35, 101—102 (из CH_3OH); *м*-нитрофениловый эфир N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеина, б 51, 80 (из CH_3OH) *п*-нитрофениловый эфир N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеина (VII), б 66,5, 84—86 (из CH_3OH). Легче всего кристаллизуются эфиры *п*-нитрофенола. Скорость взаимодействия фенил-, тиофенил-и нитрофениловых эфиров фталилглицина (I—V) с этиловым эфиром глицина (VIII) вычислялась из кол-ва непрореагировавшего VIII и полученного этилового эфира фталилглицина (IX). Процент р-ции с I 26,5%, с II 47,5%, с III 90%, с IV 97,5%, с V 95%, 0,85 *г* V, 0,45 *г* хлоргидрата VIII и 0,45 *мл* $(CH_3)_3N$ в 10 *мл* $C_6H_5CH_3$ оставлено на ~48 час. при ~20°. После упаривания р-рителя получено 67% IX, т. пл. 193,5—194,5° (из сп.). При проведении р-ции в C_6H_6 выход IX через ~72 часа 76%. Аналогично из IV и хлоргидрата VIII получен IX. В р-ре этилацетата выход IX ~100%. К 1,49 *г* VI в 10 *мл* диоксана добавили 0,62 *г* хлоргидрата VIII и 0,62 *г* триэтиламина. Через несколько минут выпал IX, выход 60%. 1,63 *г* V в 8 *мл* тетрагидрофурана и 0,06 моля этилового эфира L-тирозина (X) оставлены при ~20° до образования гомогенного р-ра. Через ~12 час. этиловый эфир фталилглицил-L-тирозина (XI) высадили водой. Выход XI 71%, т. пл. 167° (из водн. сп.). 0,47 *г* VII в 2,5 *мл* тетрагидрофурана обработали р-ром 0,2 *г* L-тирозина (XII) в 2,2 *мл* 1 н. NaOH и добавили CH_3OH до образования гомогенного р-ра. Через ~12 час. отделили выпавший XII. Добавлением к фильтрату 3 *мл* 1 н. HCl выделили N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеилтирозин (XIII). Выход 9%, т. пл. 196—197°. К 0,47 *г* VII в 3 *мл* тетрагидрофурана добавили 0,25 *г* хлоргидрата X и 0,15 *мл* триэтиламина. Через ~12 час. при ~20° высадили этиловый эфир XIII 20 *мл* воды. XIII получили из его эфира омылением 1 *мл* 2 н. NaOH в 1 *мл* CH_3OH в течение часа при ~20° и высаживанием HCl. XIII растворили в водн. р-ре $NaHCO_3$ и вновь высадили HCl. Выход 83%, т. пл. 197—200° (из сп.), $[\alpha] D - 6{,}4$ (*c* 1,4; в 0,5 н. $KHCO_3$). При взаимодействии *о*-нитрофенилового эфира N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеина получен XIII, который был превращен в этиловый эфир N-(S-бензил-N-карбобензокси-L-цистеил)-*о*-бензоил-L-тирозина (XIV) (т. пл. 153—154°) действием бензоилхлорида в C_5H_5N. Щел. омыление XIV привело к XIII. Из 1,64 *г* этилового эфира L-аланина, 4,5 *г* V в 30 *мл* тетрагидрофурана (1 час) получен этиловый эфир фталилглицил-L-аланина (XV), выход 43%, т. пл. 206—207°. Из 1,53 *г* XV нагреванием 2 часа с 13 *мл* 2 н. HCl (~100°) получен фталилглицил-L-аланин (XVI), выход 72%, т. пл. 195°. Взаимодействием XVI с гидразингидратом получен глицил-L-аланин выход 52,5%, т. пл. 228° (разл.; из абс. сп.), $[\alpha] D + 47°$ (*c* 1,3; в воде).

К 1,63 *г* V в 10 *мл* диметилформамида добавили 1,06 *г* глицина в 10 *мл* диметилформамида и 10 *мл* воды. Р-р нагревали 30 мин. при $\sim 100°$. Добавлением воды выделен фталилглицилглицин (XVII), выход 74%, т. пл. 230—233°. Гидразинолиз XVII дал глицилглицин. В. С.

18146. **О синтезе пептидов. XVI. Циклизация пептидов с помощью карбодиимида. Виланд, Оли** (Über Peptid-Synthesen. XVI. Peptid-Cyclisierungen mit Carbodiimiden. Wieland Theodor, Ohly Karl Werner), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1—3, 179—182 (нем.)

Показано, что дициклогексилкарбодиимид (I) может быть применен для циклизации пептидов; этим методом из глицил-DL-валилглицилглицил-DL-валилглицина (II) получен циклич. гексапептид —глицил-DL-валилглицилглицил-DL-валилглицил (III). Сочетанием 10 *г* карбобензокси (КБЗ)-глицил-DL-валина в р-ре 50 *мл* абс. тетрагидрофурана, 4,5 *мл* триэтиламина и 3,08 *мл* хлоругольного эфира с 2,44 *г* глицина в 50 *мл* водн. р-ра и 1,3 *г* NaOH (0°) получен КБЗ-глицил-DL-валилглицин (IV), выход 86%, т. пл. 193° (из CH_3OH). Гидрированием р-ра IV в CH_3OH над Pd-черныо получен глицил-DL-валилглицин·1,5 H_2O (V), выход 85%, т. пл. 240° (разл.). К р-ру 5 *г* IV в 50 *мл* тетрагидрофурана и 1,9 *мл* триэтиламина прибавляют при —15° 1,31 *мл* хлоругольного эфира и затем р-р 3,2 *г* V и 0,55 *г* NaOH в 50 *мл* воды. Выход КБЗ-глицил-DL-валилглицилглицил-DL-валилглицина (VI) 44%, т. пл. 206—208° (из водн. CH_3OH). Гидрированием VI над Pd-чернью получают II, выход 48%, т. пл. 224—228° (разл.; из водн. CH_3OH). К р-ру 0,5 *г* II в 100 *мл* воды прибавляют 400 *мл* CH_3OH и при т-ре от 0 до —5° 2,5 *мл* I. Через 3 дня при 0° и 3 дня при $\sim 20°$ р-р упаривают в вакууме, прибавляют 5 *мл* лед. CH_3COOH, фильтруют, р-р подщелачивают содой и экстрагируют *втор*-бутанолом (10×100 *мл*). Экстракты упаривают, остаток нагревают 15 мин. с 0,5 *л* воды и р-р очищают от солей пропусканием через иониты мерк I и мерк III. Упариванием в вакууме выделяют III, выход 45% (неочищ.), т. разл. 300° (из воды), содержит 2 молекулы H_2O, удаляемые при 100° над P_2O_5 в высоком вакууме. Определен мол. вес методом изотермич. перегонки. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 77211.

С. Аваева

18147. **О синтезе мускаруфина. Больман, Крицлер** (Zur Synthese des Muskarufins. Bohlmann Ferdinand, Kritzler Hermuth), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1512—1518 (нем.)

Сделаны попытки синтезировать двумя путями мускаруфин (I), красный пигмент мухомора: 1) с помощью диазореакции синтезируют 2,5-*бис*-(2-карбоксифенил)-бензохинон-1,4 (II) без боковой цепи I; 2) исходя из изованилинацетата (III) впервые удалось получить хинон с ненасыщ. боковой цепью, но без фенильных остатков I. К суспензии хинона (из 110 *г* гидрохинона) в 1 *л* воды (0°) добавляют 500 *г* $NaHCO_3$ и при перемешивании вливают р-р диазониевой соли (0°, за 7 час.) из 350 *г* антраниловой к-ты в 500 *мл* воды, 500 *мл* конц. HCl, 2 *кг* льда и 350 *мл* 40%-ного р-ра $NaNO_2$; при добавлении 800 *мл* конц. HCl выделяется II, выход 90%. Р-р 23,1 *г* неочищ. II в 580 *мл* CH_3OH насыщают HCl, получают 2,5-*бис*-(2-карбометоксифенил)-бензохинон-1,4 (IV), выход 23,2 *г*, т. пл. 189° (из CH_3OH) 15,6 *г* активированного Zn в 30 *мл* тетрагидрофурана (V) с 45 *г* 2,4,5-триацетоксибензальдегида и 43 *г* $CH_2BrCH=CHCOOCH_3$ (VI) в 300 *мл* V, кипятят 15 мин. и разлагают 10%-ной H_2SO_4, выход 3-винил-6,7-диацетоксикумарина (VII) 60%, т. пл. 144—145° (из CH_3OH). В лед. CH_3COOH над PtO_2 VII легко поглощает $2H_2$. Р-р VII в этилацетате озонируют при 0°, к продукту р-ции добавляют Zn и воду; в дистилляте, после перегонки с паром, найден HCOH. Проведена р-ция VII в C_6H_6 с ангидридом малеиновой к-ты (3 часа, 100°, в запаянной трубке), получают аддукт. т. пл. 264° (из ацетона-петр. эф.). При окислении VII в лед. CH_3COOH р-ром CrO_3 в 50%-ной CH_3COOH образуется эскулетин. Продукт р-ции 9,8 *г* Zn в 20 *мл* V с 26,9 *г* VI и 19 *г* 2,4,5-триметоксибензальдегида в 150 *мл* V гидролизуют 10%-ной H_2SO_4, получают 3-(4-карбометокси-$\Delta^{1,3}$-бутадиенил)-1,4,6-триметоксибензол (VIII), выход 90%, т. пл. 110° (из CH_3OH). Аналогично проводят р-цию 54 *г* III, 21 *г* Zn и 38 *мл* VI в 500 *мл* V; продукт р-ции разлагают 10%-ной H_2SO_4 и экстрагируют эфиром, остаток эфирного экстракта в 500 *мл* C_6H_6 нагревают 3 часа с 1 *г* $CH_3C_6H_4—SO_3H$, промывают $NaHCO_3$ и упаривают, получают 1-ацетокси-3-(4-карбометокси-$\Delta^{1,3}$-бутадиенил)-6-метоксибензол (IX), выход 20 *г*, т. пл. 161° (из CH_3OH). При кипячении (2 часа) 6 *г* IX в 240 *мл* CH_3OH с 24 *мл* конц. HCl образуется 1-окси-3-(4-карбометокси-$\Delta^{1,3}$-бутадиенил)-6-метоксибензол (X), т. пл. 180° (из CH_3OH). Р-р IX в CH_3OH кипятят с 50%-ным р-ром KOH в CH_3OH, разлагают H_2SO_4, получают 1-окси-3-(4-карбокси-$\Delta^{1,3}$-бутадиенил)-6-метоксибензол (XI), выход 7,7 *г*, т. пл. 223° (из CH_3OH). При р-ции 5 *г* X в 500 *мл* пиридина с 10 *г* $(KSO_3)_2NO$ (см. РЖХим, 1955, 48883) в 500 *мл* воды образуется 3-(4-карбометокси-$\Delta^{1,3}$-бутадиенил)-6-метоксибензохинон-1,4 (XII), выход 4,5 *г*, т. пл. 180° (из диоксана). 500 *мг* XII встряхивают с 60 *мл* лед. CH_3COOH, 20 *мл* воды и избытком $ZnCl_2$, реакционную смесь выливают в воду и извлекают эфиром, получают 3-(4-карбометокси-$\Delta^{1,3}$-бутадиенил)-6-метоксигидрохинон-1,4 (XIII), т. пл. 189° (из CH_3OH). Действием $(CH_3)_2SO_4$ на XIII в 2 н. NaOH образуется VIII, идентичный вышеполученному. При р-ции (0°) 8,1 *г* XI в 480 *мл* ацетона и 11,7 *мл* пиридина с 19,75 *г* $(KSO_3)_2NO$ в 1,2 *л* воды выделяется 3-(4-карбокси $\Delta^{1,3}$-бутадиенил)-6-метоксибензохинон-1,4 (XIV), выход 6,5 *г*, разл. 250°. 500 *мг* XIV встряхивают с 60 *мл* лед. CH_3COOH, 20 *мл* воды и избытком $ZnCl_2$, продукт р-ции вливают в воду и извлекают эфиром, получают 3-(4-карбокси-$\Delta^{1,3}$-бутадиенил)-6-метоксигидрохинон-1,4, т. пл. 237—241° (из CH_3OH). Приведены УФ-спектры IV, VII, VIII, IX, XIV; кривые УФ-спектров XII и XIII; ИК-спектры IV и XII.

А. Лютенберг

18148. **О мускарине. Сообщение 4. Выделение мускарина из *Inocybe Patouillardi* (Bres). Эйгстер** (Isolierung von Muscarin aus *Inocybé Patouillardi* (Bres.) 4. Mitt. über Muscarin. Eugster C. H.). Helv. chim. acta, 1957, 40, № 4, 886—887 (нем.)

Гриб *I. Patouillardi* содержит в 120—380 раз более мускарина (I), чем мухомор. Из 150 *г* грибов описанными ранее методами (см. РЖХим, 1957, 1085; сообщение 3 см. 27007) выделено 137 *мг* тетрахлораурата I.

Н. Соломоник

18149. **Моллисин, производное дихлорнафтохинона, вырабатываемый грибом *Mollisia caesia*. Керк, Оверем** (Mollisin, a dichloronaphthoquinone derivative produced by the fungus *Mollisia caesia*. Kerk G. J. M. Van Der, Overeem J. C.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 5, 425—436 (англ.)

Из выращенного на солодовом агаре *Mollisia caesia* извлекают $CHCl_3$ желтый пигмент моллисин (I), т. пл. 202—203° (разл.; из CH_3OH и петр. эф.); он является 2,3-дихлор-5-окси-7-(или 6-)-метил-8-ацетонилнафтохиноном-1,4; 2,4-динитрофенилгидразон, т. разл. $\sim 200°$. Действием CH_2N_2 на I получен метилмоллисин (II), т. пл. 190—194° (из CH_3OH). II является метиловым эфиром енольной формы I. При нагревании I с HJ (уд. в. 1,7) образуются: «в-во В», $C_{14}H_{12}O_3$, т. пл. 205° (из петр. эф.), и «в-во А» или дехлормоллисин, $C_{14}H_{12}O_4$, т. пл. 160—161° (из петр. эф.). Окислением «В» ($Na_2Cr_2O_7$ или H_2O_2 в лед. CH_3COOH) получено «А». Приведены данные УФ-спектров I, II, «А» и «В» и

кривые УФ-спектров I и 5-оксинафтохинона-1,4. По антифунгальной активности I близок к «фигону», т. е. 2,3-дихлорнафтохинону-1,4 (приведены сравнительные данные). А. Лютенберг

18150. Структура глицеридов жира из семян *Myristica canarica*. Картха (The glyceride structure of *Myristica* canarica seed fat. Kartha A. R. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C)15,** № 12, B722—B724 (англ.)

Сухие ядра семян *M. canarica* экстрагировали бензолом или CCl_4, выход экстракта 72—73%. Экстракт способен к затвердеванию и полностью растворим в 2—3 ч. петр. эфира (т. кип. 40—60°). Экстракт растворяли в 5—6 ч. петр. эфира, через несколько дней при 25—30° выпало в-во фенольного характера, выход 3% от веса ядер, т. пл. 208—210° (из сп. или C_6H_6), обладающее антиоксидантной активностью по отношению к гидрогенизованным жирам. Жир (т. пл. 40°, йодное число (ИЧ) 38) рафинировали промыванием эфирного р-ра разб. водн. щелочью; после удаления к-т (выход 15%, ИЧ 45) рафинированный жир имел ИЧ 36, т. пл. 42,2°; неомыляемых 1,3%. Жирные к-ты составляли 94% жира, т. пл. 41,7°, ИЧ 36, содержание смоляных к-т (проба с 2%-ной H_2SO_4 в метиловом спирте) 2%. Жирные к-ты фракционировали осаждением из спирта Pb-солей: 1) жидкие к-ты (45%); 2) твердые к-ты, растворимые в кипящем спирте (40%); 3) твердые к-ты, нерастворимые в кипящем спирте (15%), представляющие собой главным образом смоляные к-ты. Выделенные фракции превращали в метиловые эфиры и подвергали фракционированной перегонке при 1—2 *мм* рт. ст. Главными насыщ. к-тами жира являются лауриновая и миристиновая, содержание олеиновой и линолевой к-т было невелико. Содержание насыщ. к-т (по Бертраму) 57%, т. пл. 43,9°, т-ра затвердевания 41,1°, средний мол. в. 207—208, лауриновой 72%, миристиновой 28%. Для определения содержания полностью насыщ. глицеридов (ПНГ) жир окисляли р-ром $KMnO_4$ в смеси ацетона и CH_3COOH. Было показано, что ПНГ составляли 57% общего кол-ва глицеридов жира, т. пл. 43,9°; следовательно, исследуемый жир состоит почти исключительно из ПНГ. Обнаруживаемая ненасыщенность обусловлена присутствием связанных в глицеридах смоляных к-т (43%), что делает исследуемый жир единственным в своем роде среди всех растительных жиров. А. Верещагин

18151. Синтез рацемических элеутеринхинонов. Эйзенхут, Шмид (Synthese der razemischen Eleutherin-Chinone. Eisenhuth W., Schmid H.), Experientia, 1957, **13,** № 8, 311—312 (нем.; рез. англ.)

Приводится схема синтеза рацемич. хинонов, выделенных из *Eleutherine bulbosa*, элеутерина (I) и *изо*-I; этим синтезом подтверждено их строение, предложенное ранее (Schmid, Ebnöther, Helv. chim. Acta, 1951, 34, 561, 1041). 3-аллил-4-окси-8-метоксинафталин действием соли Фреми (pH 11) превращен в 3-аллил-8-метоксинафтохинон-1,4 (II), т. пл. 96—97°. Действием $SnCl_2$ + + HCl в CH_3COOH и последующим кипячением с HBr из II получен трициклич. продукт (III), т. пл. 115,5—116,5°, который при окислении ($FeCl_3$ в водн. спирте) дал 3-(2′-окси)-пропил-8-метоксинафтохинон-1,4 (IV), т. пл. 96—97°. Из IV действием CH_3CHO и H_3PO_4 (20°) получены I и *изо*-I. С. Давыдова

18152. Об исследовании видов *Valeriana*. Сообщение 2. Выделение и идентификация ранее неизвестных компонентов нейтральной фракции экстракта свежей валерианы. Штолль, Зебек, Штауффахер (Isolierung und Charakterisierung von bisher unbekannten Inhaltsstoffen aus dem Neutralteil des frischen Baldrians. 2. Mitt. über Valeriana. Stoll A., Seebeck E., Stauffacher D.), Helv. chim. acta, 1957, **40,** № 5, 1205—1229 (нем.)

Из нейтр. фракции эфирного экстракта свежих корневищ и корней *V. officinalis* (см. сообщение 1, РЖХим, 1957, 48148) хроматографированием на SiO_2 с вымыванием петр. эфиром выделены: валеранон, $C_{15}H_{26}O$ (I), т. кип. 155—156°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4939, d_{20}^{20} 0,9645, $[\alpha]^{20}D$ —40,7° (*c* 0,87; сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 99—100° (из CH_3OH); семикарбазон (СК), т. пл. 208—210° (из CH_3OH); валеренон, $C_{15}H_{22}O$ (II); СК, т. пл. 176—177°; ДНФГ, т. пл. 185—186° (из ацетона-сп.); сесквитерпенвален (III), $C_{15}H_{24}$ (α-, β-, γ- и δ-изомеры), константы соответственно: т. кип. в °С/11 *мм*: 104—105, 113—114, 119—120, 124—125, $[\alpha]^{20}D$ —19,0, +62,4, —43,0, +32,0, d_{20}^{20} 0,8814, 0,9903, 0,9100, 0,9104; $n^{20}D$ 1,4874, 1,4960, 1,5026, 1,5024; валенол, $C_{15}H_{26}O$ (IV), т. кип. 86—87°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5089, d_{20}^{20} 0,9754, $[\alpha]^{20}D$ +30,2° (*c* 1,1; сп.); спирт маали (ср. РЖХим, 1957, 77179), фенол $C_{13}H_{12}O$ (V), т. пл. 52—53° (из петр. эф.); *l*-борнилацетат; *l*-миртенилацетат; *l*-миртениловый эфир *изо*-валериановой к-ты; два других эфира той же к-ты (соответственно VI и VII); β-ситостерин. Действием йода при кипячении γ-III превращен в углеводород $C_{15}H_{24}$ (VIII), т. кип. 130—132°/11*мм*, $n^{22}D$ 1,5127, d_{20}^{22} 0,9107, содержащий 3 двойные связи, по-видимому, алкилбензол. Из β-III и δ-III в этих условиях образуется гвайазулен (IX). В α-III обе двойные связи концевые; в β-, γ- и δ-III по одной концевой. Дегидратация IV приводит к ангидроваленолу, $C_{15}H_{24}$ (X), т. кип. 126—128°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5103, d_{20}^{20} 0,9118. Дегидрированием IV получен IX. Восстановительное отщепление OH-группы IV приводит к дезоксиваленолу (XI), т. кип. 116—117°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4850, d_{20}^{24} 0,8853, $[\alpha]^{20}D$ +2,9 (*c* 1,38; хлф.). VI — по-видимому, смесь, $[\alpha]^{20}D$ —70° (сп.). VII, $C_{14}H_{18}O_5$, $[\alpha]^{20}D$ +146° (*c* 0,98; сп.). VI и VII не перегоняются без разложения; входящие в их состав спирты легко осмоляются. IV обладает легким седативным действием (на лягушках); его спазмолитич. действие в 2,5 раза превосходит действие папаверина. VII оказывает слабое спазмолитич. действие. Приведены кривые ИК-спектров для I, всех изомеров III, IV, V, УФ-спектроскопич. данные для II, IV, V, VIII, X и данные видимого спектра для IX. Р. Топштейн

18153. Пигменты грибов. VI. Полярография циннабарина. Грипенберг, Кивало (Fungus pigments. VI. Polarography of cinnabarin. Gripenberg J., Kivalo P.), Suomen kem., 1957, **30,** № 7-8, B134—B136 (англ.)

При полярографировании феноксазинона-3 (I), его 2-оксипроизводного и циннабарина (II) — пигмента *Trametes cinnabarina* Jacq. (*Coriolus sangnineus* Fr.), в 50%-ном диоксане (содержащем 0,05 моля CH_3COONa на 1 *л*) потенциалы полуволны составляют соответственно —0,26—0,42 и —0,38 *в* по отношению к насыщ. каломельному электроду (приведены кривые). Эти данные подтверждают строение II как производного I и исключают наличие в молекуле II других восстанавливающихся групп (ср. РЖХим, 1957, 57685; 1958, 14712). С. Давыдова

18154. Синтез *цис-эритро-* и *цис-трео*-форм сфингозина. Гроб, Гадьян (Synthese der *cis-erythro-* und *cis-threo*-Formen des Sphingosins. Grob C. A., Gadient F.), Experientia, 1956, 12, № 9, 334—335 (нем.; рез. англ.)

Краткое сообщение (подробнее см. след. реф.). Особо отмечается, что обе *цис*-формы сфингозина получены в кристаллах, а обе *транс*-формы воскообразны. Н. С.

18155. Синтез сфингозина и его стереоизомеров. Гроб, Гадьян (Die Synthese des Sphingosins und

seiner Stereoisomeren. G r o b C. A., G a d i e n t F.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1145—1157 (нем.; рез. англ.)

Описан стереоспецифич. синтез *эритро*-1,3-диокси-2-амино-*транс*-октадецена-4, т. е. DL-сфингозина (I) и его *эритро- цис, трео-транс-* и *трео-цис*-форм (соответственно **II**, **III**, **IV**), исходя из гексадецин- 2-аля-1 (**V**) и $NO_2(CH_2)_2OH$ (**VI**), конденсация которых приводит примерно к равным кол-вам *трео-* и *эритро*-1,3-диокси-2-нитрооктадецина-4 (соответственно **VII** и **VIII**). Получение **V**: взвесь сухой Ag-соли миристиновой к-ты в $CHCl=CH_2$ кипятят с вычисленным кол-вом Br_2 (30 мин.), получают тридецилбромид, выход 70—75°, т. кип. 156—158°/13 *мм*, который действием $HC\equiv CNa$ (Elsner B. B., Paul P. F., J. Chem. Soc., 1951, 893) превращают в пентадецин-1 (**IX**), выход, ~ 90% при строгом исключении влаги. Из 0,15 моля **IX** и 0,2 моля C_2H_5MgBr в эфире (кипячение 5 час.) с последующим прибавлением эфирного р-ра 31 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ и кипячением 15 час. получен диэтилацеталь **V**, выход 80—85%, т. кип. 113—115°/0,005 *мм*, $n^{20}D$ 1,4510—1,4540; его гидролизуют кипячением в присутствии HCl в водн. диоксане (6 час., атмосфера CO_2), выход **V** 92%, т. кип. 112—114°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4560—1,4600. Смесь 0,2 моля **V**, 0,22 моля **VI** и 0,014 моля K_2CO_3 в 100 *мл* CH_3OH (0°) спустя 15 мин. подкисляют (3 *мл* конц. HCl в 5 *мл* CH_3OH), продукт р-ции осаждают пентаном из эфирного р-ра, выпадает **VII**, выход 45,8%, т. пл. 74—75°; из маточного р-ра получен **VIII**, выход 35,6%, т. пл. 42—44° (из эф.-пентана). 12,6 *г* **VII** взбалтывают с 30 *мл* C_6H_5CHO, ~ 2 *г* $ZnCl_2$ и 90 *мл* C_6H_6 (8 дней, 18°). Отделив $ZnCl_2$, отгоняют C_6H_6 и C_6H_5CHO в вакууме, остаток растворяют в эфире, добавляют пентан, выпадает *трео*-2-фенил-4-(пентадецин-1′-ил)-5-нитро-*м*-диоксан (**X**), выход 15—20%, т. пл. 74—75° (из сп.); в маточном р-ре его изомер (**XI**), выход 65—75%, т. пл. 34—35° (из сп.). Восстановлением **XI** в водн. эфире Al-амальгамой (~20°, 14 час.) получают 5-аминопроизводное (**XII**), выход 97%, масло. Ацетилирование 260 *мг* **XII** приводит к *трео*-2-фенил-4-(пентадецин-1′-ил)-5-ацетамино-*м*-диоксану (**XIII**), выход 73,5%, т. пл. 115—116° (из ацетона). При недостаточном охлаждении одновременно с **XIII** образуется его *эритро*-форма (**XIV**), т. пл. 85—86° (из ацетона). Тем же путем из **X** получено изомерное **XIII**, N-ацетилбензальпроизводное (**XV**), т. пл. 111—112° (из ацетона). Р-р 103 *мг* **XIII** в 4 *мл* диоксана гидролизуют 4 *мл* 2 н. HCl (70°, 30 мин.), получают *трео*-1,3-диокси-2-ацетаминооктадецин-4 (**XVI**), выход 70%, т. пл. 104—105° (из эф.). При гидролизе **XV** также получен **XVI**. *Трео*-1,3-диокси-2-аминооктадецин-4 (**XVII**) получен: а) гидролизом **XIII** (2 н. HCl в водн. диоксане, 100°, 30 мин.), выход 85%, т. пл. 83—84° (из бал.-пентана); б) восстановлением **VII** в водн. эфире CH_3COOH-амальгамой Al (8 дней, ~20°), выход 44,5%. Ацетилирование **XVI** приводит к *трео*-1,3-диацетокси-2-ацетаминооктадецину-4 (**XVIII**), т. пл. 61—62° (из пентана). Гидрированием **XVI** над 10%-ным Pd/C получен *трео*-1,3-диокси-2-ацетаминооктадекан, выход почти колич., т. пл. 104—105° (из CH_3CN), идентичный с *трео*-N-ацетилдигидросфингозином (РЖХим, 1954, 30480). При восстановлении **XVI** (Na в кипящем *н*-C_4H_9OH, 2,5 часа) образуется **III**, выход 72%; он получен также восстановлением **XVII** (см. ниже **I**) и идентифицирован превращением в триацетат (**XIX**), т. пл. 69—71° (из пентана). Гидрирование 200 *мг* **XVII** над катализатором Линдлара приводит к **IV**, выход 186 *мг*, т. пл. 80—81° (из бал.-пентана). N-ацетил-**IV** получен аналогично гидрированием 100 *мг* **XVI**, выход 95 *мг*, т. пл. 97—99° (из ацетона); из 55 *мг* его получен триацетил-**IV**, выход 42 *мг*, т. пл. 40—41° (из пентана). При изомеризации **X** действием C_2H_5ONa в спирте (2 мин.) выделены неизмененный **X** и его *эритро*-форма (**XX**), т. пл. 58—60° (из пентана) в соотношении 40 : 60. Аналогично из **XI** получена *эритро*-форма (**XXI**), выход 76%, т. пл. 35—36° (из пентана), изомерная с **XX**. Восстановлением NO_2-группы с последующим ацетилированием (см. **X** и **XI**) из **XXI** получено описанное выше *эритро*-соединение **XIV**, а из **XX** — его изомер (**XXII**), т. пл. 115—117° (из ацетона). Изомерная **XVII** *эритро*-форма (**XXIII**) получена: а) гидролизом **XXII** или **XIV** (см. **XVII**), выход 91%, т. пл. 76—77° (из эф.-пентана); б) восстановлением **VIII** (амальгамой Al, лучше же действием Zn + HCl в спирте), выход 60—80%. **XXIII** дает триацетат (**XXIV**), выход 79%, т. пл. 51—52° (из пентана). Гидрированием 45 *мг* *эритро*-диоксиацетаминооктадецина (**XXV**), т. пл. 61—62°, над 10%-ным Pd/C получен *эритро*-1,3-диоксиацетаминооктадекан, выход 35 *мг*, т. пл. 123—125°, идентичен с *эритро*-N-ацетилдигидросфингозином (РЖХим, 1955, 11781). При кипячении **XXIII** с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (4 часа) образуется **I**, выход 74%, т. пл. 65—67° (из эф.-пентана). При восстановлении **XXIII** действием Na в кипящем C_4H_9OH, выход **I** 40%. Триацетат **I**, выход 81%, т. пл. 91—92° (из эф.-пентана). Гидрированием 100 *мг* **XXIII** (как **XVII**) получен **II**, выход 68 *мг*, т. пл. 74—75° (из бал.-пентана), а гидрированием 100 *мг* **XXV** — N-ацетил-**II**, выход 67 *мг*, т. пл. 70—71° (из эф.-пентана), который при ацетилировании дает триацетил-**II**, т. пл. 83—84° (из эф.-пентана). Этот же триацетат получен гидрированием **XXIV**. Для заместителей NO_2—, $CH_3(CH_2)_{12}C\equiv C$— и C_6H_5 — в цикле *м*-диоксана принимается пространственное расположение соответственно: в **X** — *Э, П, Э*; в **XI** — *П, Э, Э*; в **XX** — *Э, Э, П*; в **XXI** — *Э, Э, Э*. Т-ры плавления исправлены. Приведены данные ИК-спектров **I**, **III**, **VIII**, **X**(**XI**), **XIII** (**XV**), **XVII**, **XVIII**, **XIX**, **XXI** и **XXII** и кривые ИК-спектра триацетата **I**. Р. Топштейн

18156. Относительно химического строения мангиферина. И с э д а (マンギフエリンの化學構造について．伊勢田陵)，日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10 1629—1630 (японск.)

При нагревании с HJ в феноле краситель *Mangifera indica* Linn. мангиферин (I); гидрат, $C_{19}H_{18}O_{11}\cdot {}^1/_3\,H_2O$, т. пл. 280—281° (из разб. сп.); ацетат диметилового эфира, т. пл. 216—217°, $[\alpha]^{25}D$ 15,58° (*с* 0,57; сп.), дает 1,3,6,7-тетраоксиксантон, т. пл. 370° (II). Для подтверждения строения II получают его тетраацетат и триметиловый эфир. Наличие α-D-глюкопиранозидного остатка в I подтверждается ИК-спектром, а его положение при $C_{(1)}$ тем, что обе *м*-OH-группы I не замещены (пробы с $[CO(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и фосфорномолибденовой к-той). Приведены $\lambda_{макс}$ II. Н. Швецов

18157. Изучение активных компонентов *Digenea simplex* Ag и родственных соединений. IV. Синтез α-аллокаиновой кислоты. Т а н а к а, М и я м о т о, Х о н д з ё, М о р и м о т о, С у г а в а, У т и б а я с и, С а н н о, Т а ц у о к а (Studies on the active components of Digenea simplex Ag. and related compounds. IV. Synthesis of α-allokainic acid. T a n a k a K u n i y o s h i, M i y a m o t o M a s u o, H o n j o M i k i o, M o r i m o t o H i r o s h i, S u g a w a T o s h i o, U c h i b a y a s h i M a s a o, S a n n o Y a s u s h i T a t s u o k a S u e o), Proc. Japan Acad., 1957, 33, № 1, 47—52 (англ.)

Синтезированы L-α-дигидроаллокаиновая к-та (I) и L-α-аллокаиновая к-та (II). Описана лишь последовательность синтезов (далее без пояснений приводятся т-ры кипения). Восстановлением этилового эфира 2-циан-3-метилмасляной к-ты, 112°/15 *мм*, под высоким давлением получен этиловый эфир 2-аминометил-3-метилмасляной к-ты (III), 90°/15 *мм*, который конденсирован с $JCH_2COOC_2H_5$ с образованием этилового эфи-

ра N-(2-карбэтокси-3-метилбутил)-глицина, 121—123°/1,5 *мм*. Действием на него $ClCOOC_2H_5$ получен этиловый эфир N-карбэтокси-N-(2-карбэтокси-3-метилбутил)-глицина, 150°/1 *мм*, который введен в р-цию Дикмана (в присутствии Na или NaH) с образованием 1,2-дикарбэтокси-4-изопропилпирролидона-3 (**IV**), 142°/1 *мм*. Для проверки строения **IV** из **III** конденсацией с JCH_2CN получен нитрил N-(2-карбэтокси-3-метилбутил)-глицина, 127—130°/1 *мм*, который при действии $ClCOOC_2H_5$ дал нитрил N-карбэтокси-N-(2-карбэтокси-3-метилбутил)-глицина, 130—133°/0,2 *мм*; последний р-цией Дикмана превращен в 1-карбэтокси-2-циан-4-изопропилпирролидон-3, 150°/1 *мм*, и далее в **IV**. Восстановлением **IV** получен 1,2-дикарбэтокси-3-окси-4-изопропилпирролидин, 160—170°/1,5 *мм*; его ацетат, 150°/0,8 *мм*, введен в р-цию с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5ONa, получен 1,2-дикарбэтокси-3-(дикарбэтокси)-метил-4-изопропилпирролидин, 189—192°/0,8 *мм*, который гидролизом и декарбоксилированием превращен в 2-карбокси-3-карбоксиметил-4-изопропилпирролидин (LD-I), т. пл. 213° (разл.). Расщеплением на антиподы его соли с L-эфедрином (Э) получены **I** и ее D-изомер, т. пл. 249° (разл.), $[\alpha]^{17}D$ +28,5° (вода). Из этилового эфира 2-циан-3-этоксиметилмасляной к-ты, 96°/2 *мм*, указанным выше путем получен 1,2-дикарбэтокси-3- (дикарбэтокси)-метил-4- (1′-этоксиметилэтил)-пирролидин, 183—185°/0,4 *мм*; он обработан конц. HBr (к-той), продукт р-ции концентрирован в вакууме, этерифицирован (CH_3OH + HCl) и обработан $ClCOOC_2H_5$ для превращения в 1-карбэтокси-2-карбометокси-3-карбометоксиметил- 4- изопропенилпирролидин (**V**), 146—149°/0,3 *мм*. При гидролизе **V** щелочью образуется 2-карбокси-3-карбоксиметил-4-изопропенилпирролидин (DL-II), т. пл. 233—235° (разл.), разделенный на антиподы через соль с Э. Аналогично, из этилового эфира 2-циан-3-диметиламинометилмасляной к-ты, 85—86°/0,5 *мм*, получен 1,2-дикарбэтокси-3-дикарбэтоксиметил-4- (1′-диметиламинометилэтил)- пирролидин, 165—170°/0,2 *мм*. Его йодметилат превращен в четвертичное основание (оба без очистки) и, после Гофманского расщепления, в 1,2—дикарбэтокси-3-дикарбэтоксиметил-4-изопропенилпирролидин, 165—170°/0,5 *мм*, который гидролизом щелочью превращен в DL-**II** и далее, через соль с Э, в **II**. В процессе работы получены также: этиловый эфир 2-аминометил-3-этоксиметилмасляной к-ты, 107—108°/5 *мм*; этиловый эфир 2-аминометил-3-диметиламинометилмасляной к-ты, 97°/1 *мм*; этиловый эфир N-(2-карбэтокси-3-этоксиметилбутил)-глицина, 152—155°/2 *мм*; этиловый эфир N-(2-карбэтокси-3-диметиламинометилбутил)-глицина, 128°/1 *мм*; этиловый эфир N-карбэтокси-N-(2-карбэтокси-3-этоксиметилбутил)-глицина, 162—165°/0,5 *мм*; этиловый эфир N-карбэтокси-N-(2-карбэтокси-3-диметиламинометилбутил)-глицина, 147°/0,5 *мм*; 1,2-дикарбэтокси-4-(1′-этоксиметилэтил)-пирролидон-3, 165—168°/1 *мм*; 1,2-дикарбэтокси-4-(1′-диметиламинометилэтил)-пирролидон-3, 152°/0,5 *мм*; 1,2-дикарбэтокси-3-окси-4-(1′-этоксиметилэтил)-пирролидин, 182—193°/1 *мм*; 1,2-дикарбэтокси-3-окси-4-(1′-диметиламинометилэтил)-пирролидин, 168°/0,5 *мм*; 1,2-дикарбэтокси-3-ацетокси-4-(1′-этоксиметилэтил)-пирролидин, 165—167°/0,7 *мм*; 1,2-дикарбэтокси-3-ацетокси-4-(1′-диметиламинометилэтил)-пирролидин, 158—162°/0,5 *мм*. В. Н.

18158. Изучение активных компонентов *Digenea simplex* Ag и родственных соединений. V. Синтез α-каиновой кислоты. Уэно, Танака, Уэянаги, Нава, Санно, Хондзё, Накамори, Сугава, Утибаяси, Осуги, Тацуока (Studies on the active components of Digenea simplex Ag. and related compounds. V. Synthesis of α kainic acid. Ueno Yoshio, Tanaka Kuniyoshi, Ueyanagi Jisaburo, Nawa Hayao, Sanno Yasushi, Honjo Mikio, Nakamori Ritsuo, Sugawa Toshio, Uchibayashi Masao, Osugi Kunizo, Tatsuoka Sueo), Proc. Japan Acad., 1957, 33, № 1, 53—58 (англ.)

Синтезированы L-α-дигидрокаиновая (**I**) и L-α-каиновая к-ты (**II**). Описана лишь последовательность синтезов (далее без пояснений приводятся т-ры кипения). Этиловый эфир 2-циан-3-метилмасляной к-ты (**III** — к-та) омылен до свободной **III**, 124°/4 *мм*; ее хлорангидрид, 81—82°/14 *мм*, конденсацией с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (**IV**) превращен в диэтиловый эфир (2-циан-3-метилбутирил)-малоновой к-ты (**V**), 133°/1 *мм*. Декарбоксилированием **V** получен этиловый эфир (2-циан-3-метилбутирил)-уксусной к-ты, 103°/1 *мм*, при восстановлении которого со скелетным Ni замыкается цикл и образуется 4-окси-5-изопропилпиперидон-2, выделенный в виде двух стереоизомеров, т. пл. 95—105° и 171—173°, отличающихся конфигурацией при $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$. Оба изомера при ацетилировании с последующей перегонкой количественно превращаются в один и тот же N-ацетил-5-изопропил-5,6-дигидропиридон-2, 150°/30 *мм*, который при введении в р-цию Михаэля с **IV** с последующим дезацетилированием образует 4-(дикарбэтокси)-метил-5-изопропилпиперидон-2 (**VI**) в виде одного лишь изомера, т. пл. 100°. Другой путь синтеза **VI**: $NaCOCH_2COOC_2H_5$ конденсирован с $CH_2(CN)COOC_2H_5$; образующийся диэтиловый эфир 4-цианглутаконовой к-ты (**VII**) действием *изо*-C_3H_7J превращен в этиловый эфир 4-циан-4-карбэтокси-5-метилгексен-2-овой к-ты (**VIII**), 143—145°/3 *мм*. Частичным гидролизом **VIII** с последующим декарбоксилированием получен этиловый эфир 4-циан-5-метилгексен-2-овой к-ты, 113—114°/7 *мм*, который при взаимодействии с **IV** образует этиловый эфир 3-(дикарбэтокси)-метил-4-циан-5-метилгексановой к-ты, 165°/1 *мм*; из последнего восстановлением со скелетным Ni получен **VI**. Бромированием **VI** превращен в 4-(бромдикарбэтокси)-метил -5- изопропилпиперидон-2 (**IX**), т. пл. 97—98°. При взаимодействии **IX** с 2 молями KOH (в р-ре) образуется 4-(бромкарбокси)-метил-5-изопропилпиперидон-2, т. пл. 182° (разл.), который при действии избытка KOH, в результате раскрытия и нового замыкания цикла дает DL-**I**, т. пл. 252° (разл.). Расщеплением на антиподы ее соли с L-эфедрином получена **I**, выделенная через Cu-соль. Синтез **II** осуществлен теми же путями. Из этилового эфира 2-циан-3-этоксиметилмасляной к-ты последовательно получены: 2-циан-3-этоксиметилмасляная к-та, 147°/2 *мм*; ее хлорангидрид; диэтиловый эфир (2-циан-3-этоксиметилбутирил)-малоновой к-ты, 150°/2 *мм*; этиловый эфир (2-циан-3-этоксиметилбутирил)-уксусной к-ты, 131°/2 *мм*; 4-окси-5-(1′-этоксиметилэтил)-пиперидон-2, 180°/0,07 *мм*; N-ацетил-5-(1′-этоксиметилэтил)-5,6-дигидропиридон-2-, 125°/2 *мм*; 4-(дикарбэтокси)-метил-5-(1′-этоксиметилэтил)-пиперидон-2 (**X**), 200°/0,05 *мм*. Тот же продукт получен, исходя из **VII**; при конденсации его с $C_2H_5OCH_2CHJCH_3$ образуется этиловый эфир 4-циан-4-карбэтокси-5-этоксиметилгексен-2-овой к-ты, 155°/1 *мм*, затем превращенный в этиловый эфир 4-циан-5-этоксиметилгексен-2-овой к-ты, 113°/1,5 *мм*, и далее в этиловый эфир 3-(дикарбэтокси)-метил-4-циан-5-этоксиметилгексановой к-ты , 190°/1,5 *мм*, который восстановлен в **X**. Продукт бромирования **X**, без очистки, переведен в 2-карбэтокси-3-карбоксиметил-4-(1′-этоксиметилэтил)-пирролидин, т. пл. 219° (разл.), который гидролизован HBr (к-той); полученный 2-карбокси-3-карбоксиметил-4-(1′-оксиметилэтил)- пирролидин, т. пл. 236° (разл.) этерифицирован и карбэтоксилирован с образованием N-карбэтокси-2-карбометокси-3-карбометоксиметил -4- (1′-оксиметилэтил)-пирролидона (**XI**), 200°/0,5 *мм*. Из **XI** действием PBr_3, затем пиридина и перегонкой получен N-карбэтокси-2-

карбоксиметил -3- карбометоксиметил -4- изопропенилпирролидин, 153°/0,15 *мм*, который при гидролизе щелочью дал DL-II, т. пл. 130° (разл.); из последней (как из DL-I) получена II. Для доказательства строения VI из него получены: 4-(карбоксикарбэтокси)-метил-5-изопропилпиперидон-2, т. пл. 152° (разл.); 4-(дикарбокси)-метил-5-изопропилпиперидон-2, т. пл. 170° (разл.); 4-карбэтоксиметил-5-изопропилпиперидон-2, т. пл. 74—75°; 4-карбоксиметил-5-изопропилпиперидон-2, т. пл. 156—157°. По-видимому, в VI и X заместители при $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$ имеют *транс*-расположение.

В. Н.

18159. **Активные компоненты *Digenea simplex* Ag. и родственные соединения. XII—XIV. Синтез продуктов расщепления каиновой кислоты и родственных соединений. (3). Хондзё, Миямото, Уэянаги, Нава, Утибаяси. (4). Сугава, Санно, Курида. (5). Нава, Уэянаги, Накамори, Мацуока, Кимада** （海人草有効成分ならびに關連化合物の研究．XII—XIV．Kainic Acidの分解成積體およびその關連化合物の合成．その 3．本庄美喜男，宮本登雄，上柳次三郎，那波速男，内林政夫．その4．須川利男，三野安，栗田章．その．5 那波速男，上柳次三郎，中守律夫，松岡敏郎，木全清一），藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 853—856, 856—860, 860—865 (японск.; рез. англ.)

XII. $(CH_3)_2CHCOOH$ (I) через хлорангидрид и амид I превращают в нитрил I (II). Из II с C_2H_5J или C_2H_5Br по р-ции Гриньяра синтезируют этилизопропилкетон (III). III нитрозируют в 2-изонитрозо-4-метилпентанон-3 (IV). IV восстанавливают и ацетилируют, получают 2-N-ацетиламино-4-метилпентанон-3 (V). V гидролизуют HCl (к-та) в хлоргидрат 2-амино-4-метилпентанона-3 (VI). VI конденсируют с этилщавелевоуксусной к-той по описанному способу (Corwin A. H., Kriebie R. H., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1831), получают 2-метил-3-изопропил-4-этоксикарбонил -5- карбоксипиррол (VII). VII гидролизуют KOH, затем декарбоксилируют и получают соединение (VIII). VIII образует пикрат состава: 2 моля VIII — 1 моль пикриновой к-ты аналогично 2,3-диметилпирролу.

XIII. 1-амино-3-метилбутанон-2 с этиловым эфиром ацетондикарбоновой к-ты дает 2-этоксикарбонилметил-3-этоксикарбонил-4-изопропилпиррол, выход 65%, т. пл. 72—73°, и в качестве побочного продукта 2-мезил-3-этоксикарбонил-4-изопропилпиррол, т. пл. 72°, образующийся в результате гидролиза и декарбоксилирования этоксикарбонильной группы в положении 2. 2-метоксикарбонил-, 2-метил-3-этоксикарбонил- и 2-метоксикарбонил-3-этоксикарбонил -4- изопропилпиррол с $N_2CHCOOC_2H_5$ (IX) в присутствии Cu-порошка (в результате введения ацетильного радикала в положение 5) дают 2-метоксикарбонил-4-изопропил-5-этоксикарбонилметилпиррол, т. пл. 72°, 2-метил-3-этоксикарбонил-4-изопропил -5- этоксикарбонилметилпиррол и 2-метоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4-изопропил-5-этоксикарбонилметилпиррол, т. кип. 175°/2 *мм*. 2-метил-4-изопропилпиррол с 1 молем IX образует 2-метил -4- изопропил -5- этоксикарбонилметилпиррол, т. кип. 115—117°/1,2 *мм*, который с избытком IX превращается в 2-метил-4-изопропил-3,5-диэтоксикарбонилметилпиррол, т. кип. 123～140°/1,5 *мм*.

XIV. 2-амино-4-метилпентанон-3 с этилацетатом дает 2,5-диметил-3-этоксикарбонил-4-изопропилпиррол, т. пл. 127°, который гидролизуют нагреванием с KOH, затем декарбоксилируют и получают 2,5-диметил-4-изопропилпиррол (X), т. кип. 94°/17 *мм*; пикрат, т. пл. 92°. 1-амино-3-метилбутанон-2 конденсируют с $CH_3COCOOC_2H_5$, получают 2-карбокси-3-ацетил-4-изопропилпиррол (XI), выход 100%, т. пл. 124°. XI (непосредственно или после декарбоксилирования в 3-ацетил-4-изопропилпиррол, выход 94%, т. пл. 114°) по Кижнеру — Вольфу превращают в 3-этил-4-изопропилпиррол (XII), выход 33%, т. кип. 105—108°/24 *мм*. XII идентифицируют окислением в имид этилизопропилмалеиновой к-ты. Из 2-метоксикарбонил-4-изопропилпиррола по р-ции Фриделя — Крафтса синтезируют 2-метоксикарбонил-4-изопропил-5-ацетилпиррол, выход 83%, т. пл. 96°, который по Кижнеру — Вольфу восстанавливают в 2-этил-3-изопропилпиррол (XIII), выход 79%, т. кип. 97°/22 *мм*; пикрат, т. пл. 108°. XIII идентифицирован превращением в пикрат и окислением в изопропилмалеинимид. С целью получения 2-метил-3-этил-4-изопропилпиррола конденсируют 1-амино-3-метилбутаньон-2 с ацетилацетоном в 2-метил-3-ацетил-4-изопропилпиррол, выход 40%, т. пл. 175°, из которого по р-ции Кижнера — Вольфа получают пирроловое соединение (XIV). XIV оказалось идентичным с соединением (XIVa), полученным из 2-метил-3-этоксикарбонил-4-изопропилпиррола через 2-метил-3-этоксикарбонил-4-изопропил-5-ацетилпиррол, т. пл. 122—124°, который (непосредственно или после омыления и декарбоксилирования в 2-метил-4-изопропил-5-ацетилпиррол, т. пл. 112°/3 *мм*) превращают в XIVa (предполагалось, что при этом будет получен 2-метил-5-этил-4-изопропилпиррол). XIV и XIVa при метилировании образуют N-метилметилэтилизопропилпиррол (XV), выход 68%, т. кип. 105～107°/20 *мм*, который, как описано выше, превращают в N-метилметилизопропилпирролидин (XVI), выход 91%, т. кип. 74～84°/23 *мм*. Оба соединения идентифицированы по кривым ИК-спектров и пикратам, т. пл. 103—105°. При дегидрогенизации XVI образуется XV. Более детальное изучение полученных пирроловых соединений не проводилось. Приведены кривые ИК-спектров XIV, XIVa. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 11499.

Резюме автора

18160. **Гиббереловая кислота. Часть IV. Строение гибберовой и аллогибберовой кислот и возможное строение гиббереловой кислоты. Кросс, Гров, Мак-Милланд, Малхоленд** (Gibberellic acid. Part IV. The structures of gibberic and allogibberic acids and possible structures for gibberellic acid. Cross B. E., Grove John Frederick, MacMillan J., Mulholland T. P. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 36, 954—955 (англ.)

Окислением гибберовой к-ты (I) щел. р-ром $KMnO_4$ получена дегидро-I, т. пл. 219—221° (разл.), содержащая этиленовую связь и декарбоксилирующаяся с образованием гибберона (II), т. пл. 128—129°. Окислением II (CrO_3) получена к-та $C_{17}H_{18}O_4$ (III), т. пл. 156—157°. Метиловый эфир гиббердионовой к-ты (РЖХим, 1956, 58204, 58205) при дегидрировании дает метиловый эфир (±)-1,7-диметилфлуорендикарбоновой-9 к-ты, т. пл. 121—122°. Из *алло*-I при озонолизе образуются HCHO и α-кетол $C_{17}H_{18}O_4$ (IV), т. пл. 258—260°, дальнейшим окислением которого ($NaBiO_3$) получена дикарбоновая к-та $C_{17}H_{18}O_5$ (V), т. пл. 217—219° (разл.). V образует ангидрид (VI), т. пл. 285—287° (разл.). При дегидрировании (Se) V дает 1-метил-7-оксифлуорен. Метиловый эфир тетрагидрогиббереловой к-ты, т. пл. 270,5—272°, при окислении (CrO_3 в пиридине) образует кетон $C_{20}H_{26}O_6$, т. пл. 160,5—162,5°. Гиббереловая к-та (VII) при раскрытии лактонного кольца дает аморфную дикарбоновую к-ту $C_{19}H_{24}O_7$, которая, как и ее диметиловый эфир, т. пл. 95—100°,

I, II   III   VII

I R = COOH, R′ = CH_3, R″ = O; *алло* — I R = COOH, R′ = OH R″ = CH_2; II R = H, R′ = CH_3, R″ = O.

легко окисляется посредством $NaJO_4$. Предложены структурные ф-лы для I, *алло*-I, II, III и VII (в ф-ле

VII расположение CH_3-, HO и —OCO-групп и двойной связи в цикле *A* уточнены еще недостаточно). Приведены данные УФ-спектров дегидро-I, II и III и ИК-спектров II, III, IV, V и VI. Часть III см. РЖХим, 1957, 30584. В. Некрасов

18161. Химическое строение калофиллолида, инофиллолида и калофилловой кислоты, выделенных из ореха *Calophyllum inophyllum*. Полонская (Structure chimique du calophyllolide, de l'inophyllolide et de l'acide calophyllique, constituants des noix de *Calophyllum inophyllum*. Polonsky Judith), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8—9, 1079—1087 (франц.)

Краткое сводное изложение 7 предыдущих работ по изучению строения инофиллолида (I) $C_{25}H_{22}O_5$, т. пл. 188°, калофиллолида (II) $C_{26}H_{24}O_5$, т. пл. 158°, и калофилловой к-ты (III) $C_{25}H_{24}O_6$, т. пл. 218°. Приводятся дополнительные данные. При окислении этилового эфира гексагидрокалофилловой к-ты посредством $Pb(CH_3COO)_4$ образуются гексагидро-II, этиловый эфир коричной к-ты и в-во красного цвета, растворимое в соде. При действии на II HJ (*d* 1,7) в присутствии красного P (атмосфера CO_2) кроме описанных ранее продуктов выделены 2,3-диметил-5,7-диоксихроманон $C_{11}H_{12}O_4$, т. пл. 140°, и 2,3-диметил-5-окси-(2,2'-диметилдигидропирано-7,8)-хроманон $C_{16}H_{20}O_4$. Пергидро-II $C_{26}H_{38}O_4$ при действии HJ образует десметилпроизводное $C_{25}H_{36}O_4$, содержащее фенольный гидроксил. Установленное строение I, II и III подтверждено окислением пергидро-I (синтезом дигидро-I и дигидро-III). В молекуле II содержится редкая в природных в-вах группировка $CH_3CH{=}C(CH_3)CO$—, аналогичная имеющейся в изолейцине. I, II и III являются первыми, выделенными из природных источников 4-фенилкумаринами, наиболее сложными из всех известных кумаринов. См. РЖХим, 1957, 11893, 23206. О. Уткина

18162. Упрощенное получение частично метилированных эфиров, фенилкумаринов, синтез веделолактона. Кришнасвами, Сешадри (A simplified preparation of partial methyl ethers of phenyl coumarins: synthesis of wedelolactone. Krishnaswamy N. R., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 6, B268 — B269 (англ.)

Разработанный ранее (РЖХим, 1954, 44626) метод частичного деметилирования эфиров оксиизофлавонов действием HJ-к-ты в контролируемых условиях распространен на фенилкумарины. И здесь CH_3O-группа при C(7) наиболее устойчива и не деметилируется, в отличие от остальных. Этим путем получены далбергин из метилдалбергина и веделолактон (см. РЖХим, 1958, 11491—11493) из своего триметилового эфира. С. Давыдова

18163. Расщепление на антиподы DL-мевалоновой кислоты, синтез и биологическая активность DL-3-окси-3-метилглутаральдегидокислоты. Шанк, Линн, Хафф, Гилфиллан, Скегс, Фолкерс (Resolution of DL-mevalonic acid and the synthesis and biological activities of DL-3-hydroxy-3-methylglutaraldehydic acid. Shunk Clifford H., Linn Bruce O., Huff Jesse W., Gilfillan James L. Skeggs, Helen R., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3294—3295 (англ.)

Дробной кристаллизацией амидов, полученных взаимодействием лактона DL-мевалоновой к-ты (I — к-та) с (+)-α-фенил-1-нафталинметиламином выделен амид $C_{23}H_{25}O_3N$, т. пл. 151—152°, $[\alpha]^{25}D$ + 29° (*c* 1,1; хлф.); он при щел. гидролизе дал природный изомер I, выделенный в виде кристаллич. N, N'-дибензилэтилендиаммониевой соли $C_{28}H_{44}O_8N_2$, т. пл. 125—126° (ср. РЖХим, 1957, 74333, 1958, 1209). Р-цией Реформатского из диметилацеталя ацетоацетальдегида и этилового эфира бромуксусной к-ты получен этиловый эфир DL-3-окси-3-метил-5,5-диметоксипентановой к-ты (II — к-та), т. кип. 61—63°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4353, при гидролизе (NaOH) дающий свободную II, выделенную в виде N, N'-дибензилэтилендиаммониевой соли, т. пл. 107—107,5°. При гидролизе II (25°, 0,1 н. HCl) получена DL-3-окси-3-метилглутаральдегидокислота $OCHCH_2COH(CH_3)-CH_2COOH$ (III) в р-ре; в более жестких условиях образуется 3-метилкротоновый альдегид. При гидрировании в р-ре над Pt, а также при действии $NaBH_4$ III дает DL-I. Активность III по отношению к *Lactobacillus acidophilus* равна 1/200 активности DL-I; в этих же условиях II неактивна. DL-I и III в одинаковой степени подавляют внедрение меченого ацетата в холестерин в присутствии гомогената крысиной печени; II неактивен. Н. Аронова

18164. Койевая кислота. Карреман (Het koji-zuur. Karreman G.), Chem. en pharmac. techn., 1957, 12, № 18, 270—272 (гол.)

Краткий обзор. Библ. 35 назв.

18165. Флаваноиды в китайских лекарствах. V. Химический состав «хуанцзинь» (Scutellaria baicalensis Georg.). I. Усовершенствование метода экстракции байкалеина и синтез новых метилированных соединений. Цзэн Гуан-фан, Чжан Цзань-юн (國藥中黃酮類之研究.V.黃芩化學成分的研究. 第一報. 黃芩素新提取法及其新甲基化物. 曾廣方，張覺容)，藥學學報 Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 1, 47—57 (кит.; рез. англ.)

Изучался байкалеин (I) — главная кристаллич. составная часть корней китайского лекарственного растения хуанцзинь (*Scutellaria baicalensis* Georg.). Фармакологич. и клинич. испытаниями установлено, что I снижает кровяное давление, не вызывая никаких токсич. явлений даже при применении больших доз. Усовершенствован метод экстракции I: продолжительность экстракции сокращена в три раза по сравнению со старым методом (Shibata et al., Acta Phytochimica, 1922—1923, 1, 105), выход I 5,4%. При метилировании I CH_2N_2 образуется монометиловый эфир (МЭ), а с избытком CH_2N_2 — ди-МЭ-I. Получено 6 производных I: 6-МЭ сложного метилового эфира (СМЭ) I(II) $C_{23}H_{22}O_{11}$, т. пл. 218—220°; 5,6-ди-МЭ СМЭ I (III) $C_{24}H_{24}O_{11} \cdot H_2O$, т. пл. 198°; тетраацетат II $C_{23}H_{18}O_{11}(COCH_3)_4$, т. пл. 190°; триацетат III $C_{24}H_{21}O_{11}(COCH_3)_3$, т. пл. 220°; 5,6-ди-МЭ I $C_{17}H_{14}O_5$, т. пл. 208—209°; 5,6-ди-МЭ 7-ацетил-I $C_{19}H_{16}O_6$, т. пл. 156—158° (т-ры плавления не исправлены). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 71843. Г. Челпанова

18166. Первый синтез глюкозида горчичного масла; ферментативная перегруппировка Лоссена. Эттлингер, Ландин (First synthesis of a mustard oil glucoside; the enzymatic Lossen rearrangement. Ettlinger Martin G., Lundeen Allan J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1764—1765 (англ.)

Для подтверждения структуры синигрина и родственных в-в (РЖХим, 1958, 8175) синтезирован глюкотропеолат тетраметиламмония (I), идентичный выделяемому из *Tropaeolum majus*. Из магнийдитиофенилацетата и $NH_2OH \cdot HCl$ получена фенилацетотиогидроксамовая к-та $C_6H_5CH_2CSNHOH$, т. пл. 73—74,2°, устойчива ниже 0°; из нее с ацетобромглюкозой и KOH в р-ре CH_3OH и ацетона (1 : 3) за 6 час. при ~20° образовалась S'-βD-1-(тетраацетилглюкопиранозил)-фенилацетотиогидроксамовая к-та (II), т. пл. 163,8—164,1°, $[\alpha]^{32}D$ —9,6° (хлф.). II при действии пиридинсульфотриоксида в C_5H_5N превращается в тетраацетилглюкотропеолат-ион $C_6H_5CH_2C(SX){=}NOSO_3^-$ (X=β- -1-глюкопиранозил), выделенный в виде калиевой (III) и тетраметиламмониевой (IV) солей (III имеет $[\alpha]^{29}D$ —22,6° (вода); IV (безводн. форма), т. пл. 182,5—183,5°, $[\alpha]^{28}D$ —18,9° (вода)). Из IV и NH_3 в CH_3OH получен I, т. пл. 188—189,2 (разл.), $[\alpha]^{28}D$ —16,7° (вода). При действии на I фермента из желтой горчицы получается бензилизотиоцианат с колич. выходом. В. Векслер

18167. Подтверждение синтезом строения дигидрогонина и дигидроороксилина, выделенных из древе

сины черешни. Моло, Жерфаньон, Шопен, Менцер (Confirmation de structure par synthèse totale de la dihydrowogonine et de la dihydrooroxyline issues du bois de merisier. Molho Darius, Gerphagnon Marie-Cécile, m-lle, Chopin Jean, Mentzer Charles), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 4, 470—472 (франц.)

Конденсацией хлорангидрида коричной к-ты с иретолом в $C_2H_4Cl_2$, в присутствии безводн. $AlCl_3$ (24 часа, ~ 20°) получены дигидроороксилин (I) и дигидровогонин (II). При двухмерной хроматографии на бумаге, R_f: C_6H_6-лигроин (1 : 1) + несколько капель CH_3OH, насыщ. водой; I 0,85, II 0,80; с CH_3OH-$CHCl_3$-лигроин-вода (1 : 2 : 7 : 5): I 0,69, II 0,61. См. также РЖХим, 1958, 4813. А. Лютенберг

18168. **Строение нового флавонола — артемизетина.** Тунман, Исаак (Die Konstitution des Artemisetins, eines neuen Flavonols. Tunmann Paul, Isaac Otto) Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 1, 37—43 (нем.)

Из *Artemisia Absinthiuma* L. спиртом извлечен 5-окси-3,6,7,3′,4′- пентаметоксифлавон- «артемизетин» (I), выход 0,01% (РЖХим, 1956, 36035), т. пл. 168° (из CH_3OH), при хроматографии на бумаге в нисходящем токе; R_f 0,85 (бутанол-лед. CH_3COOH-вода, 4 : 1 : 5), 0,95 (этилацетат-HCOOH-вода, 10 : 2 : 3); ацетат (II), т. пл. 173—175° (из бзл.-петр. эф.). Приведены данные УФ-спектра I и кривые УФ-спектров I, II, продуктов их восстановления и флавона, а также УФ-спектров I, 5-окси-3′,4′,7-триметокси-, 7-окси-5,3′,4′-триметокси- и 4′-окси-5,7,3′-триметоксифлавонов в щел. р-ре (РЖХим, 1956, 54611, 1958, 4814). В. Некрасов

18169. **К вопросу о синтезе мономиколата глицерина (Исправление).** Дефе, Ледерер (Au sujet de la synthèse d'un monomycolate de glycérol (Rectification). Defaye J., Lederer E.), Bull. Soc. chim. biol., 1957, 39, № 5-6, 659 (франц.)

Относительно мономиколата глицерина, синтез которого опубликован ранее (РЖХим, 1958, 11490), указывалось, что в природном эфире $C_{(\beta)}$ может быть асимметричным, а в синтетич. эфире тот же атом асимметричным не является. Это утверждение, по мнению самих авторов, является неточным. Учитывая, что в исходной миколовой к-те, $C_{88}H_{176}O_4 \pm 5CH_2$, т. пл. 53—55°, $[\alpha]D$ +2°, имеется два асимметрич. С-атома и что этерификация глицерином приводит к появлению нового асимметрич. атома, авторы считают, что полученное ими в-во скорее всего является смесью двух дастереоизомеров, не поддающейся хроматографич. разделению из-за высокого мол. веса остатка миколовой кислоты. Р. Топштейн

18170. **Синтезы в ряду люмифлавина. II.** Хеммерих, Эрленмейер (Synthesen in der Lumiflavinreihe II. Hemmerich P., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 1, 180—186 (нем.)

После стабилизации люмифлавина (Л) и его 2-тиоаналога (ТЛ) (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 4824) восстановительным ацилированием, дающим возможность осуществить р-ции замещения в ядре лейкофлавина в положениях 2 и 4, из Л и ТЛ получены соответственно 4-*тио*-Л (I) и 2-дезокси-Л (II). К конц. р-ру ТЛ в $CHCl_3$ прибавляют равный объем CH_3J (взбалтывание ~ 12 час.), образуется йодгидрат 3-метил-ТЛ (III), выделить свободное основание не удается. На воздухе III сразу переходит в 3-метил-Л (IV). Из 0,3 г Л и P_2S_5 в пиридине (кипячение 2 часа, атмосфера N_2) образуется I, выход (неочищ.) 0,3 г. К кипящей взвеси 0,5 г Л в 20 мл смеси $(CH_3CO)_2O$, лед. CH_3COOH и H_2SO_4 (50 : 50 : 1) прибавляют Zn-пыль до обесцвечивания, кипящий р-р фильтруют, сгущают в вакууме, сироп растворяют в 50 мл 1 н. CH_3COONa, получают 10-ацетил-лейко-Л (V), выход 77%; при 280° медленно переходит в Л, т. разл. 320°. Аналогично, из ТЛ (без H_2SO_4) получают 10-ацетил-1,10-дигидро-ТЛ (VI), выход 68%; при 220° переходит в ТЛ, т. разл. 263°. В 4—6 н. HCl (омыление и частичное окисление O_2 воздуха) V и VI переходят в «родо»-соединения, из которых при нейтр-ции на воздухе образуются свободные Л и ТЛ. 1 г VI метилируют (4 порции $(CH_3)_2SO_4$ + + NaOH (0°) до нейтр. р-ции (конго). Осадок 10-ацетил-3-метил-2-метилмеркаптолейко-Л (VII) промывают 1 н. NaOH и водой; т. пл. 268—272° (из сп.). Омыление VII (4 н. HCl) с последующим окислением (H_2O_2) приводит к IV. 0,1 г неочищ. V в избытке 0,1 н. NH_4OH кипятят с 0,5 г скелетного Ni ~ 1 час, образуется 2-дезокси-V, $C_{15}H_{16}O_2N_4$ (VIII), выход 67%. При нагревании VIII в 4 н. HCl образуется II, извлекаемый $CHCl_3$ лишь после добавления CH_3COONa. II устойчив некоторое время в р-ре CH_3COOH при исключении доступа воздуха, в разб. CH_3COOH окисляется H_2O_2 с образованием Л. Все полученные в-ва идентифицируют хроматографией на бумаге (16 час.), р-ритель HCOOH-вода-*н*-бутанол (10 : 13 : 7); свободные флавины определяли в УФ-свете, лейкосоединения проявляли смесью 4 н. HCl с $H_2O_2 \cdot R_f$: I 0,50; II 0,43; III 0,47; IV 0,60; V 0,73; VI 0,84; VII 0,92; VIII 0,71. Р. Топштейн

18171. **Химия бактерий. Часть V. Некоторые ацилиндолы.** Баллантайн, Барретт, Бир, Боджано, Эрдли, Дженнингс, Робертсон (The chemistry of bacteria. Part V. Some acylindoles. Ballantine J. A., Barrett C. B., Beer R. J. S., Boggiano B. G., Eardley Stephen, Jennings B. E., Robertson Alexander), J. Chem. Soc., 1957, May, 2227—2231 (англ.)

В связи с изучением строения C_{20}-к-ты производного виолацеина (см. часть IV, РЖХим, 1958, 14707) изучены и обсуждены ИК- и УФ-спектры ряда ацилиндолов. 3-ацетил-5-метокси-2-метилиндол (I) получен р-цией 5-метокси-2-метилиндола с CH_3CN и HCl в эфире с последующим гидролизом образующегося хлоргидрата кетимина горячим водно-спирт. р-ром H_2SO_4, выход 0,33 г (из 1 г I), т. пл. 228—230° (из водн. сп.). Аналогично получены 5-метокси-2-метил-3-фенилацетилиндол (II), выход 60%, т. пл. 180—181° (из бзл.), и 3-бензоил-5-метокси-2-метилиндол, выход 50%, т. пл. 171—172° (из водн. сп.). При циклизации монофенилгидразона циклогександиона-1,3 (с BF_3 — эфиратом в горячей CH_3COOH) образуется 1,2,3,4-тетрагидро-4-оксокарбазол (III), т. пл. 221° (из водн. сп.). 1,2,3,4-тетрагидро-9-метил-4-оксокарбазол (IV) получен нагреванием 5,4 г N-метил-N-фенилгидразона циклогександиона-1,3 с 20 мл конц. H_2SO_4 и 50 мл воды (100°, 30 мин.), выход 3 г, т. пл. 198—199° (из водн. ацетона), 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 297—298° (разл.; из CH_3COOH). IV образуется также при метилировании III. Методом Кента (J. Chem. Soc., 1935, 97) синтезированы 1,2,3,4-тетрагидро-6-метокси-1-оксикарбазол (V), т. пл. 213—214° (из водн. ацетона); ДНФГ, т. пл. 297° (разл.; из CH_3COOH); пикрат, т. пл. 166—167° (из сп.), и 1,2,3,4-тетрагидро-6,7-диметокси-1-оксикарбазол (VI), т. пл. 198° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 293° (разл.; из CH_3COOH); пикрат, т. пл. 193—194° (из сп.). Продукт взаимодействия 17,5 г индола с C_2H_5MgJ (из 23,4 г C_2H_5J) конденсируют с 22,5 г $CH_3OCOCH_2CH_2COCl$ в эфире (—10°), получают метиловый эфир γ-(индолил-3)-γ-оксомасляной к-ты (VII), выход 11 г, т. пл. 116° (из бзл.-петр. эф.). Кипячением VII с 2 н. NaOH получена γ-(индолил-3)-γ-оксомасляная к-та (VIII), т. пл. 235° (из этилацетата). При метилировании VIII действием $(CH_3)_2SO_4$ + NaOH в ацетоне образуется γ-(1-метилиндолил-3)-γ-оксомасляная к-та (IX), т. пл. 176° (из этилацетата); ее метиловый эфир (X), т. пл. 118° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из 5-метоксииндола получены: γ-(5-метоксииндолил-3)-γ-оксомас-

ляная к-та (XI), т. пл. 237° (из ацетона-петр. эф.); ее метиловый эфир (XII), т. пл. 188° (из CH_3OH); γ-(5-метокси-1-метилиндолил-3)-γ-оксомасляная к-та (XIII), т. пл. 178° (из этилацетата); ее метиловый эфир (XIV), т. пл. 111° (из бзл.-петр. эф.). Конденсацией X, XII и XIV с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте (кипячение, 12 час.) получены соответственно: 3,3'-индолилпиридазинон-6 (XV), т. пл. 215° (из сп.); 3-(1-метилиндолил-3)-пиридазинон-6 (XVI), т. пл. 210° (из сп.); 3-(5-метокси-1-метилиндолил-3)-пиридазинон-6 (XVII), т. пл. 232° (из CH_3OH). Приведены данные УФ- и ИК-спектров **I, III, V, VIII, IX, XI, XIII**, 3-ацетил-2-метилиндола, 2-ацетил-3-метилиндола, 1,2,3,4-тетрагидро-1-оксокарбазола; УФ-спектров **II, VI**, 2-метил-3-фенилацетилиндола **XV, XVI, XVIII**; ИК-спектров **VII, X**. В. Гуревич

18172. Сопряженные макроциклы. Часть XXIX. Металлические производные трибензтетразапорфина и дибромтрибензтетразапорфин. Элвидж, Голден, Линстед (Conjugated macrocycles. Part XXIX. Tribenzotetrazaporphin metal derivatives and dibromotribenzotetrazaporphin. Elvidge J. A., Golden J. H., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2466—2472 (англ.)

Подтверждено предложенное ранее (РЖХим, 1957, 34427) для продукта конденсации дииминоизоиндолина и сукцинимида строение трибензтетразапорфина $C_{28}H_{16}N_8$ (I). Получены Cu →Co→ и →Ni-производные I, общая ф-ла $C_{28}H_{14}N_8Me$. Бромирование I в C_6H_5Cl приводит к дибромтрибензтетразопорфину (II), выход 79%, который при действии $K_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4 окисляется до фталимида и диброммалеинимида. Проведение р-ции получения I в присутствии $NaClO_3$ или малеиновой к-ты значительно уменьшает кол-во побочного фталцианина (III) и облегчает очистку I. Из маточного р-ра после кристаллизации I хроматографией на кизельгуре выделены монобензтетразапорфин (IV) и, по-видимому, Mg-IV. 67 *мг* I, 1,5 *г* Cu-бронзы и 30 *мл* *о*-$C_6H_4Cl_2$ кипятят 5 час., через ∼ 12 **час.** осадок отделяют и извлекают C_6H_5Cl, выход Cu-I 51 *мг*. Аналогично из 42,7 *мг* I и 1,5 *г* безводн. $(CH_3COO)_2Co$ получен Co-II, выход 41,3 *мг*, а из 50 *мг* I и 1 *г* скелетного Ni — Ni-I, выход 20,6 *мг*. Приведены кривые УФ-спектров I, Ni-I, II, IV и Mg-IV и данные УФ-спектров I, Ni-I, Cu-I, Co-I, II, III, Cu-III, Co-III и Ni-III. Часть XXVIII см. РЖХим, 1957, 63553.

Л. Нейман

18173. Особые химические компоненты промышленной древесины и родственных растительных материалов. Часть III. ***Pterocarpus indicus.*** **Гупта, Сешадри. Часть IV. Фенольные компоненты некоторых видов** ***Pterocarpus.*** **Сахни, Сешадри. Часть V —** ***Zanthoxylum rhetsa.*** **Гупта, Сешадри. Часть VI.** ***Tectona grandis*** **(Teak). Ахлувалия, Сешадри** (Special chemical components of commercial woods and related plant materials. Part III.— *Pterocarpus indicus.* Gupta V. N., Seshadri T. R., IV.— Phenolic components of some *Pterocarpus* species. Sawhney P. L., Seshadri T. R., Part V.— *Zanthoxylum rhetsa.* Gupta V. N., Seshadri T. R., Part 6.— *Tectona grandis* (Teak). Ahluwalia V. K., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1956 (B—C) 15, B146—B149; № 6, C154—C155; 1957, BC16, № 3, C71—C72; № 7, B323 (англ.)

III. В ядровой древесине *Pt. indicus* описанным ранее методом (РЖБиол, 1956, 13885) найден анголензин (I), $C_{16}H_{16}O_4$ (см. РЖХим, 1955, 14120), т. пл. 119—120° (из бзл.-петр. эф.); ацетат, т. пл. 93—94° (из этилацетата-петр. эф.). Содержание I в материале из Малайи (М) ∼1%, в материале с Филиппин (Ф) 0,2%. В коре и заболони содержание I ниже. Кроме I, из М выделено немного в-ва с т. пл. 250—252° (из водн. сп.), а из Ф — в-во с т. пл. 188—190° (из бзл.-петр. эф.). Птерокарпин, гомоптерокарпин, птеростильбен и производные изофлавона не найдены. При извлечении из древесины C_6H_6 I получен в оптически активной форме, $[\alpha]^{32} D$ —118,7°, при растворении в р-рах NaOH или Na_2CO_3 рацемизуется. I очень активен по отношению к грамм-положительным микроорганизмам, но имеет сильные гемолитич. свойства.

IV. Исследованы в-ва, извлекаемые р-ром Na_2CO_3 (ср. РЖБиол, 1956, 13885). Из *Pt. dalbergioides*, *Pt. macrocarpus* и *Pt. santalinus* выделены 7,4'-диоксифлаванон — ликвиритигенин (II) и 2,4,4'-триоксихалкон — изоликвиритигенин (III). Р-р NaOH во всех случаях извлекает птеростильбен (IV). В древесине *Pt. marsupium* найдены II, III и IV, а в коре — IV и 1-эпикатехин. В коре *P. albergioides* и *P. crocarpus* обнаружены IV и гомоптерокарпин. В. Некрасов

V. Экстракция и фракционирование некоторых частей древесины *Z. rhetsa* проведены по ранее описанному методу (см. часть 3). Из петр. эфирного экстракта ядровой древесины не удалось выделить кристаллич. в-в. Остаток спирт. экстракта почти полностью растворяется в эфире. Эфирный р-р содержит 2 в-ва, их разделяют дробной кристаллизацией из CH_3OH или экстракцией эфирного р-ра разб. HCl. Скиммианин (V), выход 0,05%, т. пл. 175—176° (из CH_3OH); пикрат, т. разл. 196—197° (Mookerjee, Bose, J. Indian Chem. Soc., 1946, 23, 1). Суберозин (VI), выход 0,05%, т. пл. 87—88° (из CH_3OH); дибромид, т. пл. 148° (РЖХим, 1955, 16491). В заболони найдено очень мало **VI**, а **V** не обнаружен. В коре найден только лупеол; он идентифицирован в виде ацетата, т. пл. 215—216°, и бензоата, т. пл. 265—266°. А. Лютенберг

VI. Из коры *Tectona grandis* экстракцией эфиром выделена бетулиновая к-та (VII), $C_{30}H_{48}O_3$, выход ∼1%, т. пл. 310—315° (разл.; из сп.); ацетат, т. пл. 290—292° (из сп.); бензоат, т. пл. 322—324° (из сп.). Этерификация VII $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ в ацетоне приводит к метиловому эфиру, т. пл. 220—222° (из CH_3OH), его ацетат (VIII), т. пл. 201—202° (из сп.). Восстановление VIII ($LiAlH_4$ в эфире, кипячение 3 часа) получен бетулин. Спирт. экстракт ядра древесины содержит β-метилантрахинон (IX), выход 0,1%, а спирт. экстракт заболони IX (0,02%) и глюкозу. Часть II см. РЖХим, 1957, 51448. Л. Нейман

18174. Глюкозиды из ***Apium petroselinum*** **(петрушки). Фарук, Варшней, Рахман** (On the glycosides of *Apium petroselinum* (Parsley). Farooq M. O., Varshney I. P., Rahman W.), Naturwissenchaften, 1957, **44**, № 16, 444 (англ.)

Из семян *Apium petroselinum* выделен гликозид (Г), ранее считавшийся чистым апигенин-7-апиозилглюкозидом, апиином (I), с т. пл. 234—236°. Хроматографией на бумаге установлено, что Г представляет собою смесь I с гликозидом, не идентичным лутеолин-7-апиозилгликозиду, и со следами третьего неидентифицированного компонента. Е. Алексеева

18175. Антрахиноновые пигменты, образуемые плесневыми грибами. Сибата (かびの生産するアントラキノン系色素. 柴田承二), 化學, Кагаку, Chemistry, 1956, **26**, № 8, 391—396 (японск.)

Обзор. Библ. 41 назв. Л. А.

18176 Д. Об алкалоидах тисса. Граф (Über die Alkaloide der Eibe. Graf Engelbert. Diss., Naturwiss. Fak. Würzburg, Hab.-Schr., 1957, Würzburg, 1956, 115 S., ill.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1957, B, № 17, 1316 (нем.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 19144; 7406Бх. Стероиды 19009—19016; 7484Бх. Алкалоиды 7426Бх, 7429Бх. Витамины 18942; 7092Бх, 7237Бх. Антибиотики 7274Бх, 7301Бх. Аминокислоты и белки 18868—18871, 18996; 6809Бх, 6905Бх, 6909Бх, 6914Бх, 6931Бх, 7212Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 18177—18815 № 6 25 марта 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

18177. Оборудование химической промышленности. Альперович С. А., Хим. пром-сть, 1957, № 7, 438—442

18178. Статистическая таблица результатов повторных анализов проб. Иуден (Statistical table for duplicate results. Youden W. J.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, A79—A80 (англ.)

Техника решения проблемы пробоотбора и разногласий между поставщиком и потребителем. Значение параллельных проб при анализах, в частности арбитражных анализах поставляемой продукции. Сопоставление фактич. расхождений и статистически вычисленного среднего отклонения. Л. Херсонская

18179. Планировка и оборудование в промышленном строительстве [химических заводов]. Унтерстенхёфер (Installation und Planung im Industriebau. Unterstenhöfer L.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 1, 47—49 (нем.)

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

18180. Упрощенные гидравлические расчеты потоков вязкой жидкости в трубах и между параллельными пластинами. Ротфус, Арчес, Клаймас, Сикчи (Simplified flow calculations for tubes and parallel plates. Rothfus R. R., Archer D. H., Klimas I. C., Sikchi K. G.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 208—212 (англ.)

Расчеты потерь напора при движении установившегося изотермич. потока вязкой жидкости в трубах с некруглым поперечным сечением, в частности между двумя параллельными пластинами, основанные на использовании понятия гидравлич. радиуса, не являются вполне точными. Ротфусом и Монрадом (РЖХим, 1957, 62659) был предложен метод, основанный на сравнении профилей скоростей потоков жидкости между параллельными пластинами и в круглой трубе, причем в качестве эквивалентной была принята труба, в которой максим. осевая скорость потока равна максим. скорости потока между пластинами, а радиус равен половине расстояния между пластинами. Метод дал возможность производить расчеты потерь напора в случае движения жидкости между пластинами и находить распределение скоростей внутри потока при ламинарном и турбулентном режимах движения. Рассмотрена упрощенная схема расчета без применения метода последовательных приближений, с помощью графиков, при построении которых были использованы эксперим. данные, охватывающие значения чисел Re 3000—3 240 000. В. Реутский

18181. Падение давления в потоках воздух — твердое вещество. Мехта, Смит, Камингс (Pressure drop in air-solid flow systems. Mehta N. C., Smith J. M., Comings E. W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 986—992 (англ.)

Предложен метод, позволяющий на основании модифицированного ур-нения Фаннинга определить основные гидродинамич. характеристики потока при переносе твердого материала в пневмотранспортных устройствах с учетом скорости воздуха и характера потока (вертикальный или горизонтальный); для применения этого метода необходимо знать скорости частиц. На установке с вертикальными и горизонтальными транспортными устройствами (диаметром $D = 13$ *мм* и длиной 914 *мм*) проведено исследование падения давления ΔP_t и скорости движения частиц u_s (стеклянные шары диаметром $D_p = 36\ \mu$ и $97\ \mu$) в зависимости от скорости воздуха и кол-ва дозируемого материала. Различия в абс. значениях и характере изменений коэф. трения для твердых частиц f_s и коэфф. лобового сопротивления C, полученных для частиц различного D_p, объясняется существованием трех типов движения частиц в зависимости от D_p: для $D_p = 97\ \mu$ (I), для $D_p = 36\ \mu$ (II), для частиц меньшего диаметра (III); для I ΔP_t прямо пропорционально скорости движения твердого материала, для II прямо пропорционально скорости в степени 0,3. Получены ур-ния для вертикального и горизонтального движения, связывающие ΔP_t с u_s, скоростью воздуха u и учитывающие трение потока воздуха и частиц:

$$\Delta P_t - \Delta P_{hs} = f_m (\Delta L) u_g^2 \rho_a \{[1 + (u_s^2 \cdot \rho_{ds} / u_g^2 \cdot \rho_a)^a] / (2 g_c \cdot D)\}.$$

При горизонтальном движении $\Delta P_{hs} = 0 \cdot f_m$ — смешанный коэф. трения для газа и частиц, ΔL — участок трубы, *м*, ρ_a — плотность воздуха, *кг/м*³ ρ_{ds} — плотность частиц во взвешенном состоянии, *кг/м*³, ΔP_{hs} — потеря напора, обусловленная весом столба твердых частиц, *кг/м*², $g_c = 9{,}8$ *кг* массы *м/кг* силы сек², a — показатель степени, являющийся функцией D_p, формы и плотности частиц (для II $a = 0{,}3$, для I $a = 1$, для III $a = 0$). А. Каган

18182. Об определении гидравлических сопротивлений при турбулентном режиме движения вязко-пластичных жидкостей в трубах. Мирзаджанзаде А. Х., Мә'рузәләр. АзәрбССР Элмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 7, 733—736 (рез. азерб.)

Выведено ур-ние для определения гидравлич. сопротивлений при турбулентном режиме движения вязкопластич. жидкостей в трубах: $2\sqrt{2}/\sqrt{\lambda} = \alpha + 8\beta/(\lambda Re'') - 8\alpha/(\lambda Re'') - 64\beta/[\lambda^2(Re'')^2] + (1/x)\ln\{(^1/_2)\sqrt{\lambda}/2\,Re/[\alpha + 8\beta/(\lambda Re'')]\} - 3{,}75$, где Re'' — обобщенный критерий Рейнольдса $Re'' = v^2\varrho/\tau_0$, v — среднеобъемная скорость вязкопластич. потока; ϱ — плотность вязкопластич. жидкости; τ_0 — предельное напряжение сдвига вязкопластич. жидкости; λ — коэф. гидравлич. сопротивления; $Re = vR\varrho/\mu$; R — радиус трубопровода; μ — вязкость вязкопластич. жидкости; α и x — константы; β — коэф., определяемый экспериментально. В основу вывода предложенного ур-ния положена ф-ла распределения скоростей в вязкопластич. потоке, полученная в результате применения метода Кармана к турбулентному потоку вязкопластич. жидкости в трубе. В. Реутский

18183. Коэффициенты расхода измерительных диафрагм и коэффициенты трения для турбулентного течения эвтектики свинец — висмут. Джонсон, Хартнетт, Клейбо, Фрид (Orifice-metering coefficients and pipe friction factors for the turbulent flow of lead-bismuth eutectic. Johnson H. O., Hartnett J. P., Clabaugh W. J., Fried L.), Trans. ASME, 1957, 79, № 5, 1079—1083. Discuss., 1083—1084 (англ.)

Описана установка и методика для эксперим. определения коэф. расхода диафрагм и коэф. трения для жидкого металла. В качестве рабочего в-ва используется эвтектика Pb — Bi. Все опыты проводились в атмосфере гелия. Контрольные опыты проводились на воде. В результате проведенных экспериментов установлено: 1) при изменении Re в пределах 10^4 — $2{,}0 \cdot 10^5$ коэф. трения для эвтектики отличается до 15% от коэф. трения для воды; 2) для диафрагм с острой входной кромкой коэф. расхода для воды и для эвтектики эквивалентны. Б. Сумм

18184. О вторичном дроблении капель. Демпстер, Содха (On secondary atomization of droplets. Dempster J. R. H., Sodha M. S.), Jet Propuls., 1957, 27, № 8, Part 1, 896 (англ.)

В ряде эксперим. работ найдено, что критерием возможности вторичного дробления капель жидкости является соблюдение неравенства $(\varrho v^2 r/\sigma) > A$, где ϱ и σ — плотность и поверхностное натяжение жидкости, v — скорость соударяющихся капель, r — радиус капель и A — эмпирич. константа. Дается вывод приведенного неравенства, исходя из представления о том, что вторичное дробление капель возможно, когда при соударении двух капель образуется диск, толщина которого меньше начального диаметра капель, а образующиеся частицы имеют диаметр того же порядка как толщина диска. В. Коган

18185. Очистка газа от пыли с помощью скруббера Вентури. Кобаяси, Самэсима, Фудзита (ベンチユリースクラバーによる苦灰石の吸塵.小林三雄, 鮫島寛,藤田富晴), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1954, 18, № 11, 561—563 (японск.)

Кратко сообщаются результаты опытов по улавливанию пыли из газа с помощью объединенного устройства из трубы Вентури (диаметр горловины 74,6 *мм*) и циклона. При скорости газа в горловине трубы 58—88 *м/сек*, перепаде давления 218—420 *мм* вод. ст. и орошении 0,3—1,51 *л/м*³ газа, достигалась степень улавливания пыли в 93—97,5%. Начальная конц-ия пыли в газе находилась в пределах 5,98—6,86 *г/м*³, содержание частиц размером < 10 μ составляло 74,2%. Ю. Скорецкий

18186. Исследование газораспределения в горизонтальных электрофильтрах ТЭЦ. Идельчик И. Е. Теплоэнергетика, 1957, № 9, 76—80 (рез. англ.)

Описывается методика и приводятся результаты эксперим. аэродинамич. исследования, проведенного на модели электрофильтра типа ДГП, применяемого для улавливания золы из дымовых газов мощных тепловых электростанций. Исследовались 2 основных варианта газораспределения: 1) с двумя последовательными решетками за входным диффузором и 2) с газораспределительными лопатками и одной решеткой. Опыты заключались в определении с помощью пневмометрич. приборов полей скоростей и фотографировании спектров потока, воспроизводимых системой витающих шелковых нитей. Модели продувались незапыленным воздухом со скоростями 2—4 *м/сек* при Re = 40 000—80 000. На основе исследования даны рекомендации по конструированию газораспределительных устройств. Ю. Скорецкий

18187. Пылеулавливающее оборудование. II. III. Вильсон (Dust collection equipment — II. III. Wilson Alan), Steam Engr, 1957, 26, № 303, 130—138; № 305, 201—205 (англ.)

II. Приведены характеристики центробежных пылеуловителей.

III. Приведены характеристики новейших электрофильтров и мокрых пылеуловителей. Коронирующие электроды выполняются в виде скрученного винтом провода квадратного сечения или колючей проволоки. Разность потенциалов $U_р$ между разноименными электродами 30—75 *кв*; конструируется электрофильтр с $U_р$ = 13 *кв*. Изоляторы снабжаются термостатически регулируемым обогревом для предотвращения конденсации влаги на их поверхности при пуске в ход. Скорости газа в электрофильтрах 1,5—3,0 *м/сек*. Время пребывания в активной зоне принимается: для дымовых газов 3 сек., для осаждения смоляного тумана 4 сек. и для сернокислотного тумана 7 сек. При многопольных электрофильтрах предпочтительнее питание полей от отдельных агрегатов, с увеличением $U_р$ в втором и третьем полях. Эффективность пылеулавливания $\eta_{пу}$ = 99—99,5%. Скрубберы и газопромыватели мокрого типа устанавливаются непосредственно в трубах литейных вагранок. Полочный многокаскадный скруббер Пибоди дает высокую η при расходах воды 0,5 *л/м*³ газа и потере давления газа 40—200 *мм* вод. ст. Скрубберы с трубкой Вентури дают η до 99,8% при перепадах давления газа 250—350 *мм* вод. ст. и расходах воды 1,7—2,3 *л/м*³ газа. Средние т-ры на выходе газа 370°, предельные 980°. Расход мощности 1,35—2,35 *л с* на 1000 *м*³/*час* газа. Часть I см. РЖХим, 1957, 53477. Ю. С.

18188. Улавливание паров путем охлаждения. Китагава, Накагава (トラップの話(寒剤と冷凍). 北川浩, 中川洋), 眞空工業, Синку когё, Vacuum Engng, 1957, 4, № 2, 42—45 (японск.)

Рассмотрены некоторые свойства хладагентов (аммиак, фреон-12, фреон-22), сухого льда, жидкого воздуха и возможности их применения для улавливания паров. М. Гусев

18189. , Осаждение. Ито (沈澱濃縮. 伊藤四郎), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 5, 62—66 (японск.)

Приведены результаты исследования и рассмотрены закономерности процесса непрерывного отстаивания при получении Al_2O_3 из бокситов. М. Гусев

18190. Симпозиум по гидроциклонам. — (Symposium on cyclones.—), Mining Engng, 1957, 9, № 8, 869—872; 873—876; 877—879; 880—882; 883—889 (англ.)

18191. Сепаратор Тедмана. Тедман (The Tedman

separator. Tedman D.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 245—247 (англ.)

Описывается устройство, принцип действия и рабочие характеристики центробежного сепаратора (ЦС), представляющего собой разновидность гидроциклона и предназначаемого для классификации, разделения, обогащения, сгущения или промывки измельченных твердых материалов с зернистостью 0,1—3 *мм*. ЦС состоит из горизонтального цилиндрич. корпуса, внутренняя стенка которого выполнена в форме спирали с крупным шагом. Каждый оборот спирали снабжен тангенциальным вводом для подачи в ЦС шлама или воды. Корпус заканчивается с обоих концов гладкими конусами, плавно соединяющимися со спиральным желобом цилиндра. Вершины конусов, образующие разгрузочные отверстия для продукта тонкой и грубой зернистости или различного уд. веса, имеют разные диаметры. Производительность ЦС при диам. 100 *мм* и длине 750 *мм* составляет 2—2,5 *т/час* (в пересчете на сухой вес твердых частиц) при объеме проходящей воды ~ 15 *м³/час*, полном напоре ~ 0,3 *ати* и малом расходе энергии. ЦС можно соединять параллельно, получая суммарную производительность до 32 *т/час* сухого продукта, ЦС хорошо разделяет угольно-сланцевую смесь и освобождает от ила мелкий уголь из «хвостов» углеобогащения. Ю. Скорецкий

18192. Обработка данных по влагосодержанию осадков, полученных во вращающихся вакуумных фильтрах. **Нелсон, Далстром** (Moisture — content correlation of rotary vacuum filter cakes. Nelson P. A., Dahlstrom D. A.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 7, 320—327 (англ.)

Предложен метод анализа непрерывной фильтрации, позволяющий, по данным промежуточных измерений, дать оценку экономичности процесса в целом. Принято, что основными факторами, влияющими на ход процесса, являются первоначальная конц-ия, форма и размер твердых частиц, вязкость жидкой фазы, время удаления влаги, толщина и гидравлич. сопротивление осадка, скорость воздуха при его прохождении через осадок, материал фильтра. Метод исходит из допущений: о несжимаемости осадка, малом сопротивлении материала фильтра и постоянстве проницаемости осадка. Показано, что при этих допущениях справедлива зависимость $\% M = f(\alpha, \% Mr, y)$, причем $\alpha = \Theta_d \cdot R_f \Delta P/(B\Delta P')$, где $\% M_r$ — начальное содержание влаги в осадке (вес.%), $\% M$ — то же для остаточной влаги; Θ_d — время обезвоживания осадка; R_f — объемная скорость фильтрации (на единицу поверхности фильтра); ΔP — сопротивление при фильтрации; $\Delta P'$ — сопротивление отжатого осадка, B — вес сухого осадка на единицу площади фильтра; y — параметр, учитывающий влияние размеров частиц. В соответствии с методом строится график зависимости влажности осадка от коэф. α, причем построение выполняется для небольшого диапазона изменения переменных. Б. Сумм

18193. Распределение пористости в фильтрационных осадках. **Хатто** (Distribution of porosity in filter cakes. Hutto F. B., Jr), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 7, 328—332 (англ.)

Рассмотрены основные теоретич. методы для расчета пористости (П) фильтрационных осадков и описаны установка и методика для эксперим. определения П. Фильтр состоит из вертикальной цилиндрич. обечайки диам. 50 *мм*, изготовленной из толстостенного органич. стекла. В нижней части фильтра установлена решетка из нержавеющей стали, на которой закреплена фильтровальная бумага. Слоистая структура осадка получается с помощью спец. приспособления, представляющего цилиндр, из которого окрашенный шлам под давлением периодически направляется в фильтр. Во время опыта производилась непрерывная регистрация расхода фильтруемой суспензии, давления и т-ры, а также взвешивание проб, отбиравшихся из осадка послойно. Кроме того, производилось визуальное наблюдение и фотографирование осадка. В качестве рабочих в-в использовались суспензии диатомита, а также целлюлозы, гиролита. В результате установлено, что П быстро уменьшается вблизи поверхности осадка, соприкасающейся с жидкой фазой. Далее П уменьшается почти линейно вплоть до своего миним. значения. Б. Сумм

18194. Номограмма для определения количества фильтрата по концентрации суспензии и влажности осадка. **Орличек** (Graphische Umrechnungsbilder (Nomogramm Nr. 40). Berechnung des angesaugten Flüssigkeitsvolumens aus dem Filtratvolumen. Orlicek A. F.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1957, 11, № 3, 78—79 (нем.)

18195. Воздушный сепаратор для одновременного разделения полидисперсного материала на несколько фракций. **Донат Е. В.**, Хим. пром-сть, 1957, № 4, 43—45

Описаны результаты работ по увеличению производительности воздушного сепаратора (ВС), предназначенного для получения шести однородных высокодисперсных фракций. Сепарация производилась выдуванием заданных фракций из сухого сыпучего материала, находящегося в псевдоожиженном состоянии в двухконусном ВС спец. конструкции с пятью промежуточными тарелками. Дана схема установки ВС с габаритными размерами. При испытании ВС с диаметром верхней части 500 *мм* на медном порошке получена производительность 4,63 *кг/час* по самой тонкой фракции 0—5 μ. Расход воздуха 120—130 *м³/час*; сопротивление 130—200 *мм* вод. ст.; скорость воздуха на входе 10 *м/сек*; конц-ия порошка на входе ВС 0,3—0,5 *кг/м³*. Такой же ВС с диаметром верхней части 1 *м* дает производительность 300 *кг/час* с расходом воздуха 2000 *м³/час* и сопротивлением 200 *мм* вод. ст. Ю. Скорецкий

18196. Перемешивание на предприятиях химической промышленности. **Гоми, Кавадзоэ** (工場における攪拌の問題. 五味眞平, 川添健次郎), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 3, 153—155 (японск.)

18197. Оценка эффективности смешения в технологическом оборудовании. **Бирбауэр, Форстер, Колфенбак, Вестердал** (Evaluation of mixing efficiency of processing equipment. Beerbower Alan, Forster E. O., Kolfenbach J. J., Vesterdal H. G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 7, 1075—1078 (англ.)

Использованием радиоактивного йода-132 в качестве индикатора качества смешения определено время, необходимое для получения совершенно однородных смесей при смешении в лабор., полузаводских и заводских аппаратах (А) различных в-в. Смешение производилось мешалками с лопастями, вращающимися в противоположных направлениях (I); мешалками с лопастями, вращающимися в одном направлении (II); циркуляцией смешиваемой среды внешним насосом; потоком газа; I с одновременной циркуляцией среды при помощи внешнего насоса и II с циркуляцией среды через А внешним насосом. Сочетание циркуляции через А среды с одновременным перемешиванием ее в А мешалками является более эффективным, чем перемешивание только I или II. М. Панфилов

18198. Осевое смешение бинарных газовых смесей, протекающих через слой беспорядочно уложенной сферической насадки. **Мак-Генри, Уилхелм** (Axial mixing of binary gas mixtures flowing

in a random bed of shperes. McHenry K. W., Jr, 83—91 (англ.)

Приведены результаты исследования смешения в направлении оси потока z в бинарных газовых системах $H_2 - N_2$ и $C_2H_4 - N_2$ при прохождении их при атмосферном давлении и комнатной т-ре через слой сферич. насадки. Используя ур-ние Фика, критерий Пекле в направлении оси z ($Pe_z = d_p u / E_z$, d_p — диаметр сфер, u — скорость газа в свободном сечении насадки, E_z — коэф. турбулентной диффузии по оси z) выражен через отношение амплитуд синусоидальных концентрационных волн на входе в насадку и выходе из нее. В пределах $Re = 100 \div 400$, $Pe = 1{,}8 \pm 0{,}15$. При обработке опытных данных и имеющихся литературных данных установлено, что продольная диффузия в насадочных слоях приблизительно в 6 раз больше радиальной и должна учитываться в адсорберах и контактных аппаратах с катализатором. М. Панфилов

18199. О модели диффузионного типа для продольного смешения жидкостей в потоке. Левенспил, Смит (Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids. Levenspiel Octave, Smith W. K.), Chem. Engng Sci., 1957, **6**, № 4—5, 227—233 (англ.; рез. франц.)

Продольное смешение жидкостей в потоке может характеризоваться одним параметром D — «коэффициентом продольного диспергирования», аналогичным коэф. мол. диффузии и имеющим с ним одинаковую размерность. Показано, что коэф. D может быть введен в критерий Пекле вместо коэф. диффузии. Указывается также, что в некоторых случаях, даже при использовании модели диффузионного типа, обычный метод определения средней скорости потока введением индикатора в поток жидкости и измерением его максим. конц-ии в нижележащей по потоку точке может привести к заметной ошибке. Указываются методы оценки D по эксперим. данным. М. Панфилов

18200. Перемешивание порошков в смесителях. Яно, Канисэ, Хатано, Курахаси (形狀が異なる數種の混合機による粉粒體の混合について. 矢野武夫, 蟹瀬巌, 波多野由純, 倉橋成元), 化學工學, Кагаку когаку, Chem Engng (Japan), 1957, **21**, № 7, 420—425 (японск.; рез. англ.)

Исследован процесс смешения сухих порошков во вращающихся смесителях (ВС) V-образного типа, двухконусных, куб. формы и типа горизонтальных цилиндров. Перемешивались порошки поливинилхлорида и Na_2CO_3, имеющие одинаковые размеры. Качество смешивания определялось по осредненному отклонению (σ объемн. %) конц. Na_2CO_3 в отбираемых пробах от конц-ии при полном смешении. Зависимость σ от $n\theta$ (n — число об/мин смесителя; θ — время работы смесителя, мин.) в логарифмич. координатах имеет одинаковый характер для всех типов смесителей. Все кривые $\lg\sigma$ $\lg(n\theta)$ имеют минимумы, которым соответствуют $\sigma_{мин}$ и $(n\theta)_{мин}$. Двухконусные и горизонтальные ВС имеют меньшие значения $(n\theta)_{мин}$, но большие $\sigma_{мин}$, V-образные и куб. формы смесители имеют меньшие $\sigma_{мин}$ и большие $(n\theta)_{мин}$. Оптимальный коэф. заполнения объема ВС близок по значению (10—13%), но влияние его на $\sigma_{мин}$ и $(n\theta)_{мин}$ различно. М. Панфилов

18201. Машины для перемещения газов и жидкостей в химической промышленности. Гурле (Traitement mécanique des fluides dans l'industrie chimique. Gourlet O.), Ind. chim., 1957, **44**, № 480, 202—209 (франц.)

18202. Центробежные насосы для перекачивания агрессивных жидкостей. Аренд (Economic pumps for corrosive liquors. Arend A. G.), Skinner s Silk and Rayon Rec., 1957, **31**, № 11, 1204 (англ.)

18203. Теплоотдача при естественной конвекции в области максимума плотности жидкости. Шектер, Исбин (Natural convection heat transfer in regions of maximum fluid density. Schechter R. S., Isbin H. S.) Paper. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1957, № HT-25, 28 pp., ill.) (англ.)

Рассмотрена теплоотдача при естественной конвекции от плоской вертикальной пластины (П) (при т-ре $T_{плас}$) в жидкости, плотность которой в исследуемом температурном интервале проходит через максимум (напр., вода при 4°). Процесс теплообмена в области максимума плотности среды осложняется тем, что в прилегающей к П ламинарной пленке жидкости возможны два типа движения: 1) однонаправленная конвекция — восходящий или нисходящий поток; 2) двойная конвекция — одновременное существование восходящего и нисходящего потоков. Наличие двойного движения подтверждено экспериментально в результате визуального изучения движущихся частичек полистерена, введенных в жидкость и освещаемых пучком световых лучей. Теоретически оба случая рассмотрены раздельно. Для однонаправленной конвекции в результате решения ур-ний энергии, движения, сплошности и состояния при предположении, что толщина теплового пограничного слоя равна толщине гидродинамич. пограничного слоя, получено приближенное ур-ние: $\overline{Nu} = 0{,}892\,[\overline{Gr}\,(1/3 + S_1/5 + S_2/7)]^{1/4} \cdot Pr^{1/2}(0{,}952 + Pr)^{-1/4}$, где $\overline{Nu}$ и $\overline{Gr}$ — усредненная по длине П значения критериев, $S_1 = [(A_1 + 3A_2T_\infty)(T - T_\infty)] / [N_\infty(\partial N_\infty / \partial T_\infty)]$, где $N_\infty = N$ при $T = T_\infty$, $N = 1 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3$; A_1, A_2, A_3 — постоянные ур-ния состояния, T — переменное значение т-ры, T_∞ — т-ра в массе жидкости. $S_2 = N_\infty[A_2(T - T_\infty)^2] / \{[g(\partial N_f / \partial T_f)(T - T_\infty)/(4\nu^2)]^{1/4}\,[\partial N_\infty / \partial T_\infty]\}$, где $N_f = N$ при $T = T_f$, $T_f = (T_{плас} + T_\infty)/2$, g — ускорение силы тяжести, ν — кинематич. вязкость. Установлено, что режим нормальной конвекции имеет место при $(1/3 + S_1/5 + S_2/7) \geqslant 0$. Для режима двойной конвекции получено ур-ние: $\overline{Nu} = 0{,}652\,[\overline{Gr} \cdot Pr\,(1/3 + S_1/5 + S_2/7)]^{1/4}$. Установлено, что режим двойной конвекции имеет место при $(1/3 + S_1/5 + S_2/7) < 0$. Проверка полученных ур-ний осуществлялась на эксперим. установке, основным элементом которой была обогреваемая вертикальная алюминиевая П. Показано, что полученные теоретич. ур-ния описывают эксперим. данные с точностью $\pm 10\%$. Р. Артым

18204. Исследование теплоотдачи при кипении органических жидкостей в одиночной вертикальной трубе при естественной конвекции. Гуэрриери, Талти (A study of heat transfer to organic liquids in single-tube, natural-circulation, vertical-tube boilers. Guerrieri S. A., Talty R. D.), Chem. Engng Sympos. Series, 1956, **52**, № 18, 69—77 (англ.)

Исследована теплоотдача при кипении циклогексана, метанола, бензола, пентана и гептана в 2 кипятильниках, имеющих каждый по одной латунной трубке, нагреваемой снаружи маслом (внутренний диам. 19 и 25 *мм*, длина 1,81 и 1,98 *м* соответственно). Рассчитаны локальные коэф. теплоотдачи и кол-во образующихся паров в различных частях трубы. Тепловой поток изменялся от 5900 до 47 000 *ккал/м² час*, кол-во паров в паро-воздушной смеси на выходе от 2,8 до 11,6%, коэф. теплоотдачи к кипящей жидкости от 1100 до 5700 *ккал/м² час град*. Результаты исследования указывают на наличие двух видов кипения — ядерного и конвективного: в начале происходит ядерное кипение, но с увеличением весовой доли пара преобладающим становится

конвективное кипение, для которого справедливо следующее ур-ние: $h_c = 3{,}4\ h_L\ (1 / X_{tt})^{0{,}45}$, где: h_c — локальный конвективный коэф. теплоотдачи, *ккал/м² час град*; h_L — локальный коэф. теплоотдачи, рассчитанный для движущейся жидкости, *ккал/м² час град*; X_{tt} — модуль 2-фазного потока, безразм. Соотношение между общим коэф. теплоотдачи (h_f) и h_c: $h_f = 0{,}187\ h_c\ (r^* / \delta)^{-5/6}$, где: r^* — радиус термодинамически устойчивого пузырька миним. размера, δ — толщина ламинарной пленки. М. Панфилов

18205. **Критические тепловые потоки при кипении дифенильной смеси. Чечеткин А. В.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 188—193

Определена крит. тепловая нагрузка $q_{кр}$ дифенильной смеси (эвтектич. смесь дифенила и дифенилового эфира) при кипении ее в большом объеме, а также в контуре с естественной циркуляцией. Установлено влияние на $q_{кр}$ скорости циркуляции и материала поверхности нагрева. Значения $q_{кр}$, полученные для нескольких проволок (железных, нихромовых), рекомендуются для поверхностей с развитыми геометрич. размерами. Р. Артым

18206. **Обобщение данных по теплоотдаче между псевдоожиженными слоями твердых материалов и теплообменными поверхностями. Уэндер, Купер** (Heat transfer between fluidized solids beds and boundary surfaces — correlation of data. Wender Leonard, Cooper G. T. Paper. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1957; № HT-31, 25 pp., ill.) (англ.)

Произведен анализ и обобщение опытных данных ряда авторов по теплообмену между псевдоожиженными слоями твердых материалов и поверхностями теплообмена (ПТ). Рассмотрено влияние различных переменных: скоростей газового потока, размеров частиц, физ. свойств газа и частиц, геометрии слоев и расположения ПТ. Для случая, когда псевдоожиженный слой окружен ПТ, установлена графич. зависимость безразмерной группы $hD_p\ [K_д\ (1 - \varepsilon)\ (c_s \cdot \rho_p / c_д \cdot \rho_д)] / [1 + 7{,}5 \cdot e^{-0{,}44} (L_н / D_т) / (c_s / c_д)]$ от Re_p, где числитель представляет критерий Nu_p, в котором h — коэф. теплоотдачи, *ккал/час м² град*; член $K_д\ (1 - \varepsilon)\ (c_s \cdot \rho_p / c_д \rho_д)$ — теплопроводность псевдоожиженного слоя ($K_д$ — теплопроводность газа, *ккал/час м град*; $1 - \varepsilon$ доля объема слоя, занятая твердыми частицами, введена для учета влияния размера частиц — D_p. *м*; c_s и $c_д$ — теплоемкости частиц и газа, *ккал/кг град*; ρ_p и $\rho_д$ — плотности псевдоожиженного слоя и газа, *кг/м³*, введены для учета влияния физ. свойств частиц и газа). В знаменателе член, учитывающий влияние на h соотношения высоты поверхности теплообмена $L_н$, *м* и диаметр аппарата $D_т$, *м* $Re_p = D_pG / \mu$ (G — весовая скорость газа, *кг/час м²*; μ — вязкость газа, *кг/час м*). Для случая вертикального расположения ПТ внутри псевдоожиженного слоя получено ур-ние: $[(hD_p / K_д) / (1 - \varepsilon)]\ [K_д/(c_д \times \rho_p)]^{0{,}43} = 0{,}033\ c_R\ (D_pG / \mu)^{0{,}23}\ (c_s / c_д)^{0{,}80}\ (\rho_p / \rho_д)^{0{,}66}$, связывающее те же переменные. Здесь $c_R = h / h_{осевое}$ — фактор, учитывающий не осевое расположение ПТ. Расчеты, произведенные на основании представленных обобщений, удовлетворительно согласуются с опытными данными: для наружной ПТ среднее отклонение составляло 22,1%, для внутренней ПТ — 19,5%. А. Каган

18207. **Теплообмен в циклонной камере горения с воздушным охлаждением и верхним выводом газов. Кацнельсон Б. Д., Шатиль А. А.**, Теплоэнергетика, 1957, № 9, 73—75 (рез. англ.)

Исследован теплообмен в циклонной камере горения диам. 300 *мм* с жидким шлакоудалением и воздушным охлаждением топочных стен. В камере сжигалась угольная пыль, которая подавалась в патрубок вторичного воздуха, предварительно подогретого до 350°. Опыты охватывают следующие пределы изменения основных параметров: коэф. избытка воздуха на выходе из камеры $\alpha = 1{,}15 \div 1{,}64$; фактич. теплонапряжение объема $8 \cdot 10^6 - 14 \cdot 10^6$ *ккал/м³ час*; механич. недожог угля 2,2—7,5%. Коэф. шлакоудаления составлял примерно 70%, давление в камере горения 1,1 *ата*. Уд. тепловосприятие поверхности растет с увеличением тепловой нагрузки камеры горения. Предложен метод расчета теплообмена в камерах горения исследованного типа с использованием полученных авторами опытных данных. А. Ровинский

18208. **Рециркуляция отходящих газов как метод рационального нагревания технологических аппаратов. Ч. II. Сербин** (Recyrkulowanie gazów kominowych jako metoda racjonalnego ogrzewania aparatów technologicznych, cz. II. Sierbin R.), Przem. chem., 1957, 13, № 4, 225—230 (польск.; рез. русск., англ.)

Расчетный анализ системы обогрева аппаратов (А) топочными газами с частичной рециркуляцией их (см. РЖХим, 1955, 54150) показал, что с уменьшением разности Δt между т-рами рабочих газов, поступающих в А, и рециркулирующих продуктов сгорания, к. п. д. системы обогрева несколько снижается, хотя и остается более высоким, чем при обогреве с разбавлением горячих топочных газов холодным воздухом. В то же время уменьшение Δt приводит к возрастанию объема греющих газов и скорости их в А, а следовательно, к увеличению коэф. конвективной теплоотдачи от газов к стенке и общего коэф. теплопередачи, т. е. к уменьшению требуемой поверхности теплообмена. А. Ровинский

18209. **Вымораживание паров из паро-газовых смесей при принудительном движении их в трубах. Рише** (Ausfrieren von Dämpfen aus Gas/Dampf-Gemischen bei erzwungener Rohrströmung. Rische Ernst A.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 9, 603—614 (нем.)

Исследовались свойства слоя инея, образующегося на стенках трубы при вымораживании пара из паро-газовой смеси в вертикальном холодильнике типа «труба в трубе», высотой 7 *м* с внутренней трубой диам. 38 *мм*. Установка позволяла визуально изучать свойства инея, образующегося при вымораживании. Опыты проводились на системе азот — пары бензола при различных скоростях паро-газовой смеси. При больших скоростях течения образуется плотный слой инея одинаковой толщины по длине аппарата с относительно гладкой поверхностью; при низких числах Re получается рыхлый слой инея с очень неровной поверхностью. Увеличение интенсивности охлаждения повышает плотность образующегося слоя инея. В процессе вымораживания снега непосредственно не образуется; хлопья отрываются от образующегося на трубе осадка благодаря динамич. действию газового потока. При больших содержаниях пара в паро-газовой смеси и ламинарном режиме ее движения может получаться туман за счет переохлаждения капелек жидкости. В. Коган

18210. **Основные принципы и способы получения холода. Хупе** (Grundlagen und Verfahren der Kälteerzeugung. Hupe K. P.), Kältetechnik, 1957, 9, № 16, 321—323 (нем.)

Обзор. Библ. 31 назв. Г. Фонарева

18211. **Показатели адиабаты и изотермы реального газа. Вейнберг Б.**, Холодильная техника, 1957, № 3, 48—55

18212. Номограмма вязкости жидкого метилхлорида. Дейвис (Nomogram: viscosity of liquid methyl chloride. Davis D. S.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 10, 408 (англ.)

18213. Термодинамические свойства каррена-7. Часть II. Пеннингтон (Thermodynamic properties of carrene-7. Part II. Pennington W. A.), World Refrig., 1956, 7, № 7, 369—374 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 80323.

18214. Определение тепла, вносимого с рассолом в маточный раствор, а также добавки затравочных зерен в первый и четвертый корпуса. Имадзу (苦汁注加, 第1缶種添加, 第4缶種添加の熱計算. 今津榮), 日本鹽學會雜, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, 10, № 6, 295—298 (японск.; рез. англ.)

Проделан расчетный анализ четырехкорпусной вакуумной установки для выпаривания р-ров солей, определены температурные разности, расходы пара и производительности по вторичному пару для каждого корпуса. Рассмотрены различные схемы питания корпусов и оптимальные условия внесения в р-р затравочных зерен. А. Ровинский

18215. Определение характера течения в моделях аппаратов. Бретшнайдер, Лесневич, Хомич (Określanie charakteru przepływu płynów w modelach aparatów. Bretsznajder Stanisław, Leśniewicz Leonard, Chomicz Danuta), Zesz. nauk. Politechn. warsz., 1957, № 30, 81—92 (польск.; рез. русск., англ.)

В целях получения критериальных ур-ний для химико-технологич. расчетов процессов тепло- и массообмена разработана методика и проведены опыты эксперим. определения Re для изотермич. потока в заданном сечении модели аппарата. Метод определения Re состоит в воздействии протекающей через модель смеси аммиака с воздухом на помещенную в испытуемом сечении светочувствительную бумагу, темнеющую от NH_3. Найдено, что в области $Re = 400 \div 3040$ зависимость степени потемнения бумаги D от Re выражается равенством $D = 0{,}044\ Re^{0{,}294}$. Для турбулентного течения D не зависит от Re. Приведено описание методики проведения опытов. Ю. Скорецкий

18216. Экспериментальное и аналитическое исследование течения двухкомпонентной двухфазной системы через эжектор с одновременной конденсацией. Кей, Ривас (Experimental and analytical study of two-component two-phase flow in an ejector with condensation. Kaye Joseph, Rivas M. A., Jr. Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, N HT-35, 17 pp., ill.) (англ.)

Исследовались процессы массо- и теплопередачи при перекачивании струйным насосом двухфазной двухкомпонентной системы (С), состоящей из воды, пара и воздуха. При теоретич. анализе процесса были приняты следующие допущения: 1. Течение С происходит в одном направлении. 2. Поверхность раздела между жидкой и газовой фазами бесконечно велика. Отсюда следует, что С находится в состоянии локального термодинамич. равновесия, т. е. давление, т-ра и скорость в каждой данной точке потока одинаковы для обеих фаз. 3. В состав газовой фазы входят как конденсирующийся, так и неконденсирующийся компоненты, причем последний в жидкой фазе не растворяется. 4. Капиллярные эффекты (влияние кривизны капель или пузырьков на давление пара) не учитываются. Показано, что при этих условиях течение С аналогично течению сжимаемой среды (газа) и сопровождается обычными гидравлич. ударами. Рассмотрены две гипотезы о механизме гидравлич. удара в С. А. Эжектирующий газ, двигаясь со сверхзвуковой скоростью при выходе из сопла, не взаимодействует с концентрично протекающим потоком жидкости. Удар происходит только в газовой фазе, после чего начинаются медленно протекающие процессы массо- и теплопередачи между газом и жидкостью. Б. Газ, двигаясь со сверхзвуковой скоростью, чрезвычайно интенсивно взаимодействует с жидкостью, благодаря чему С переходит в состояние локального термодинамич. равновесия. После удара С представляет жидкую фазу, в которой содержится сильно диспергированный газ. Эксперим. результаты показывают справедливость второй гипотезы. Исследовалось также распределение скоростей в С после удара. До удара С состоит из двигающейся с высокой скоростью центральной струи, состоящей из пара и капель воды, и концентричного потока воды, медленно текущей вдоль стенок трубы. Скорость этого слоя воды перед ударом в 5—6 раз больше, чем после удара. Описан эксперим. стенд, на котором изучалось распределение давлений и скоростей в С после удара. Б. Сумм

18217. Линии тока при диффузии в атмосфере. Чанади (Flow lines in atmospheric diffusion. Csanady G. T.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1453—1454 (англ.)

Понятия линий тока и поверхностей одинаковой конц-ии используются при расчете турбулентной диффузии от точечного источника в стационарном потоке воздуха. Результаты расчета линий тока и поверхностей одинаковой конц-ии представлены графически. В. Цукерман

18218. Массопередача от внутренней поверхности трубы к пульсирующему потоку. Сироцука, Хонда (圓管内壁より脈動流への物質移動について. 城塚正, 本田尙士), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 5, 287—293 (японск.; рез. англ.)

Приводятся результаты исследования массопередачи к пульсирующему потоку жидкости от покрытой β-нафтолом внутренней поверхности вертикалькой трубы диам. 1 *см*, длиной 0,3 *м*. Пульсирующий поток создавался поршневым насосом. Частота колебаний 100—500 циклов в 1 мин., амплитуда 0—0,2 *м*, кажущееся число $Re = 500 \div 10\,000$. Показано, что коэф. массопередачи возрастает с увеличением амплитуды и частоты колебаний. По данным проведенных опытов получена следующая зависимость, выражающая влияние пульсации на условия массопередачи: $[(J_p - J_s) / J_s]_D = 8{,}2 \times 10^{-4} (af / u)^{1{,}1} (afD / \nu)^{1{,}5} (D / a)^{1{,}3}$, где J_p — величина, пропорциональная коэф. массопередачи к пульсирующему потоку; J_s — то же к равномерному потоку; a — амплитуда колебаний, *м*; f — частота колебаний, час$^{-1}$; u — линейная скорость, *м/час*; D — внутренний диаметр трубы, *м* и ν — кинематич. вязкость, *м*^{2}/*час*. В. Коган

18219. Коэффициент массопередачи. Фудзита (物質移動係數. 藤田重文), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 6, 385—390 (японск.)

Рассмотрено определение коэф. массопередачи на основе пленочной теории. М. Гусев

18220. Новая теория переноса паров, влаги. Хилтон (Moisture vapor transfer study results in new theory. Hilton Barney), Package Engng, 1957, 2, № 2, 28—30, 32—34 (англ.)

Рассмотрен вопрос о диффузии влаги (В) через слой упаковочного материала применительно к проблеме хранения гигроскопичных в-в в атмосфере влажного воздуха. Предложена схема механизма переноса В, включающая три этапа: адсорбцию В поверхностью со стороны влажного воздуха, диффузию сорбированной В через перегородку и десорбцию пара

с внутренней поверхности в объем сухого воздуха. Движущей силой переноса В является не разность парц. давлений пара $P_п$ с обеих сторон перегородки, определяемая абс. влажностью воздуха, а разность конц-ий В на противоположных поверхностях перегородки, т. е. разность величин адсорбции В, определяемых относительной влажностью воздуха φ. Так как при φ > 30% величина адсорбции В пропорциональна, в первом приближении, $\lg P_п$, то интенсивность диффузии В, при данной т-ре, будет изменяться пропорционально $\lg P_п$, а не абс. величине $P_п$, как принималось раньше. Все три ступени механизма переноса В рассмотрены теоретически с применением теории адсорбции Лэнгмюра, законов кинетич. теории идеальных газов, закона диффузии Фика и теории Аррениуса о влиянии т-ры на скорость р-ции. Получены ур-ния, пригодные для расчета процесса переноса В через слой упаковочного материала. Проведена серия опытов с перегородками из полиэтилена и целофана, которые подтвердили справедливость теории и ее выводов, а также применимость полученных ур-ний.

А. Ровинский

18221. Исследование процесса массопередачи на ситчатых ректификационных тарелках. Бурова Г. В., Носков А. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 41, 77—91

Для оценки эффективности процесса массопередачи рекомендуется пользоваться коэф. обогащения $\eta_т$, отнесенным к движущей силе на тарелке с идеальным перемешиванием, так как в реальных условиях процесса в тарельчатых ректификационных аппаратах средняя движущая сила, необходимая для расчета критерия массопередачи, не поддается определению. Показано, что для $\eta_т$ может быть получена такая же критериальная зависимость, как и для критерия массопередачи. Проведено эксперим. исследование процесса ректификации водн. р-ров этилового спирта в однотарельчатых колоннах диам. 100 и 307 *мм* с ситчатой тарелкой; изменялись конц-ии смеси, скорость пара в колонне, флегмовое число, высота сливного порога, а также диаметр и шаг отверстий в тарелке. Опыты проводились при скоростях пара, соответствующих пенному режиму. Экспериментально определялась скорость пара $W_п$, *м/сек*, соответствующая переходу к инжекционному режиму, который характеризовался наблюдавшимся визуально подвисанием жидкости. Путем обработки результатов опытов, проведенных при бесконечном флегмовом числе, получено следующее ур-ние: $W_п = 0{,}14\gamma_ж^{0,65}\sigma^{0,1}h^{0,22}d^{0,47}/(\gamma_п^{0,65}\mu_ж^{0,1}t^{0,24})$ (1), где $\gamma_ж$ и $\gamma_п$ — уд. веса жидкости и пара, *кг/м³*; σ — поверхностное натяжение, *кг/м*; *h* — высота переливного порога, *м*; *d* — диаметр отверстий в тарелке, *м*; $\mu_ж$ — вязкость жидкости, *кг сек/м²* и *t* — шаг отверстий, *м*. При изменении конц-ии спирта на тарелке от 5 до 72 мол. % $\eta_т$ изменяется на 10%, что показывает малое влияние физ.-хим. свойств на величину $\eta_т$ в исследованных пределах. Получено ур-ние, выражающее зависимость $\eta_т$ от различных факторов: $\eta_т = 0{,}55\,Fr^{-0,13}K_\sigma^{-0,15}Pr_ж^{-0,1}Pr_п^{-0,2}m^{0,1}(G/L)^{0,05}\cdot\Gamma_1^{-0,28}/\Gamma_2^{0,29}\Gamma_3^{0,13}[1-5{,}6\{(H-h)/d\}^{-0,6}m]$, (2), где $Fr = W^2/gh$ — критерий Фруда; $K_\sigma = \sigma/\gamma_ж h^2$, $Pr_ж = \mu_ж/\rho_ж D_ж$ — диффузионный критерий Прандтля для жидкости; $Pr_п = \mu_п/\rho_п D_п$ — то же для пара; $\Gamma_1 = h/d$; $\Gamma_2 = t/d$ и $\Gamma_3 = Д/d$ — симплексы геометрич. подобия; *m* — угловой коэф. линии равновесия на данном участке; $\mu_п$ — вязкость пара, *кг сек/м²*; $\rho_ж$ и $\rho_п$ — плотности жидкости и пара, *кг сек²/м⁴*; $D_ж$ и $D_п$ — коэф. диффузии в жидкой и паровой фазах, *м²/сек* и *Д* — диаметр колонны, *м*. Величина, стоящая в ур-нии (2) в квадратных скобках, учитывает влияние уноса на $\eta_т$ и получена обработкой имеющихся данных о работе ректификационных колонн с ситчатыми тарелками.

В. Коган

18222. Выбор колонн. Роч (Specifying and procuring towers. Roach Marshall), Petrol. Engr, 1957, 29, № 8, C-23—C-24 (англ.)

Приведены данные об относительной стоимости колонн и их выборе применительно к различным процессам хим. технологии.

С. Крашенинников

18223. Измерение к. п. д. тарельчатых колонн. Тарьель (Mesure du rendement des colonnes à plateaux. Tariel Louis), Génie chim., 1957, 77, № 5, 128—133 (франц.; рез. англ., исп.)

Рассмотрены основные факторы, определяющие к. п. д. тарельчатых ректификационных колонн — влияние неполного контакта скорости пара и уноса им капель жидкости. Основное внимание уделено процессу ректификации бинарных смесей, характеризующихся относительной летучестью, близкой к единице.

З. Хаимский

18224. Об эффективности тарелки в процессе ректификации бинарных смесей. Рукенштейн Э., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1012—1016

Для оценки разделительного действия ректификационной тарелки (Т) при неполном перемешивании жидкости на ней необходимо ввести понятия о локальной (ЛЭ) и общей (ОЭ) эффективности Т. Исходя из материального баланса для бесконечно малого участка Т, допущений о равномерном распределении пара по Т и отсутствии уноса, получено ур-ние, связывающее ОЭ и ЛЭ. Показано, что ОЭ может быть выражена в виде произведения ЛЭ на коэф. φ, учитывающий условия перемешивания жидкости на Т.

В. Коган

18225. Скорость абсорбции кислорода жидкостью, встряхиваемой в склянке. Ауро, Ходж, Рот (Oxygen absorption rates in shaken flasks. Auro Michael A., Hodge Howard M., Roth Norman G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1237—1238 (англ.)

Проведено исследование процесса абсорбции O_2 воздуха р-ром Na_2SO_3. Установлено, что скорость абсорбции зависит только от объема склянки и находящейся в ней жидкости и может быть вычислена по ф-ле:

$$\lg A = -1{,}657(V_L)_{VF}/V_F^{0,94} + 7{,}9\cdot 10^{-5V_F} + 0{,}167,$$

где: *A* — скорость абсорбции, *ммол* O_2 на *л*, мин; $(V_L)_{VF}$ — объем аэрируемой жидкости, *мл*; V_F — объем склянки, *мл*.

С. Крашенинников

18226. Новые конструкции форсуночных экстракционных колонн. Карпачева С. М., Хорхорина Л. П., Медведев С. Ф., Атомн. энергия, 1957, 2, № 6, 558—561

На 6-ступенчатой колонне (К) диам. 23 *мм* с перекрестными потоками было получено значение ВЭТТ ~150 *мм*. На К диам. 25 *мм* с несколькими форсунками (2—4) было получено значение ВЭТТ 0,6—1,6 *м*. Отличительной особенностью последних К является наличие двух сплошных и двух дисперсных фаз: в нижней части водн. р-р является сплошной фазой, р-ритель диспергируется через форсунку; в верхней части р-ритель является сплошной фазой, а водн. р-р диспергируется через форсунку. Испытания К проводили с системами: вода — уксусная к-та или смесь диэтилового эфира и трибутилфосфата, вода — или уранилнитрат — смесь трибутилфосфата с керосином.

К. Сакодынский

18227. Усовершенствованная диаграмма для весовой скорости воздуха в процессе сушки. Митчелл, Смит (An improved chart for mass flow of air in drying. Mitchell T. J., Smith J. C.), Chemistry and Industry, 1957, № 22, 685—686 (англ.)

Приведена трехугольная диаграмма для расчета весовой и объемной скоростей воздуха по т-рам мокрого и сухого термометров на выходе воздуха из слоя высушиваемого материала. Приведены примеры пользования диаграммой. М. Панфилов

18228. Теоретический расчет многоступенчатого каталитического реактора. Конокн (多段觸媒反應裝置設計の理論的研究. 此木惠三), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 7, 408—412 (японск.; рез. англ.)

Излагаются теоретич. исследования вопроса нахождения оптим. температурного режима работы многоступенчатого каталитич. реактора (МКР). Эксперим. проверка теоретич. положений была проведена в МКР с внутренней охладительной системой. Показано, что для обеспечения максимально эффективной работы МКР необходимо в каждой ступени реактора соблюдать условия, чтобы $\int[\partial(1/r)/\partial T]dx = 0$, а скорость р-ции на выходе из i-той ступени реактора должна быть равна скорости р-ции на входе в $(i+1)$ ступень. В ур-нии r — скорость р-ции в *м/м*^{3} катализатора в 1 час, T — т-ра в градусах; x — конверсия в моль/моль. Изложенные положения применены к рассмотрению процесса конверсии окиси углерода водяным паром. С. Крашенинников

18229. Быстрый способ расчета размеров и стоимости цилиндрических резервуаров и реакционных аппаратов. Райнер (Skraćeni postupak za procjenu dimenzija i cijena cilindričnih i reakcionih posuda. Rajner Ernest), Kemija u industriji, 1957, 6, № 9, 261—270 (сербо-хорв.)

18230. Регулирование степени измельчения продуктов в системах с замкнутой циркуляцией. Танака, Одзима, Кувано (閉回路粉碎方式による粉末度の調整. 田中達夫, 小島正二, 桑野健), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 6, 358—365 (японск.; рез. англ.)

Исследовалась система дробления, при которой измельченный материал после дробилки направляется в классификатор, откуда крупные куски, смешиваясь с сырьем, вновь поступают в дробилку. Построены диаграммы, позволяющие легко определить значения степени измельченности, кол-ва готового продукта и рециркулирующего материала в зависимости от кратности циркуляции, объема классификатора и постоянных, характеризующих распределение частиц по их размерам. Установлено, что оптимальный режим достигается при кратности циркуляции 1,5 или 3. Б. Сумм

18231. Бесшаровой метод измельчения барита в вибрационных мельницах. Бутягин П. Ю., Дмитриев Э. М., Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1956, вып. 4, 46—50

Предлагается бесшаровой метод измельчения барита, основанный на использовании в качестве шаровой загрузки кусков самого измельчаемого материала. Указывается, что бесшаровое измельчение позволяет получить более чистый высокодисперсный продукт, минуя стадии предварительного дробления и измельчения. Для бесшарового измельчения барита установка состоит из вибромельницы М-200 с дозатором, классификатором и циклоном. Отмечается, что производительность такой установки составляет 150—180 *кг/час* при расходе электроэнергии 50—60 *квт-ч* на 1 *т* продукта. Указывается, что метод бесшарового измельчения в вибромельницах может быть распространен на другие хрупкие материалы, обладающие высокой твердостью и достаточной прочностью. С. Крашенинников

18232. Определение фракционного состава порошков искусственных материалов. Бахман, Герстенберг (Korngrößenbestimmungen an Kunststoff-Pulvern. Bachmann D., Gerstenberg H.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 9, 589—594 (нем.)

Аппарат для определения фракционного состава порошков методом осаждения представляет собой рычажные весы, одна из чашек (Ч) которых погружена в осадительный сосуд, снабженный термостатом. Под тяжестью оседающих на Ч частиц порошка при достижении определенного привеса рычаг весов поворачивается и укрепленное на нем зеркало через фотоэлемент включает мотор и возвращает весы в первоначальное состояние. Одновременно отмечается соответствующая точка на графике пишущего приспособления. График представляет собой функцию $G = f(t)$, которая легко приводится к искомой функции $R = \varphi(d)$. Здесь G — вес осажденных частиц порошка, t — время осаждения, R — содержание в % в порошке частиц диаметром d. Многочисленные опыты осаждения поливинилхлорида и кварца в изобутиловом спирте, проведенные параллельно на вышеописанном аппарате и аппарате пипеточного типа, дают хорошее совпадение кривых фракционного состава. В. Гринштун

18233. О влиянии эффективного размера отверстий сита на результаты ситового анализа. Мива, Ито (篩網の實効目ひらきについて. 三輪茂雄, 伊藤裕夫), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 6, 374—377 (японск.)

18234. Способ проверки стандартных сит. Мива (標準篩の簡易檢定法について. 三輪茂雄), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 6, 394—396 (японск.)

18235. Проектирование пневматического конвейера. Майкелл (Designing a pneumatic conveyor. Michell S. J.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 7, 356—358 (англ.)

Излагаются принципы проектирования пневматич. конвейеров (ПК) низкого (≈ 2,0 *ати*) и высокого (≈ 8,0 *ати*) давления. Приводятся расчетные ф-лы для определения скорости потока, производительности, перепада давления, расхода мощности. Дан пример расчета воздушного ПК для транспорта гранулированного материала со средним диаметром зерен 3 *мм*, в кол-ве 40 *т/час*, на расстоянии между вертикальными отметками 24 *м*, при полной длине трубы ПК до 30 *м*. Ю. Скорецкий

18236. Обобщение опыта длительного хранения магния. Лукашина Н. Д., Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 5, 25—28

18237 Д. Критические тепловые нагрузки при вынужденном движении в трубах воды с ядром, недогретым до температуры насыщения, в интервале давлений 100—210 *ата*. Зенкевич Б. А. Автореф. дисс. канд. техн. н. Б. м. защиты, М., 1957

18238 П. Электростатическое осаждение взвешенных в газе твердых или жидких частиц под действием тока переменного напряжения звуковой или ультразвуковой частоты. Брюне (Précipitatinon électrostatique des particules solides et liquides en suspension dans les gaz par action de tensions alternatives de fréquences soniques et ultrasoniques. Brunet Daniel) [Carbonisation et Charbons Actifs]. Франц. пат. 1115812, 30.04.56

Описывается метод электроочистки газов, отличающийся тем, что взамен постоянного тока, используемого в существующем способе электроочистки, предлагается применение переменного тока звуковой или ультразвуковой частоты и достаточно высокого напряжения. Предполагаемое действие электрофильтра и преимущество нового метода заключаются в следующем: при наличии в междуэлектродном пространстве короны и электрич. поля часто изменяющейся переменной полярности взвешенные частицы приобретут предельные электрич. заряды, причем образуется одинаковое по закону вероятности число ионизированных частиц как положительной, так и отрицательной полярности. Под воздействием кулоновских сил заряженные частицы будут перемещаться в разных направлениях между электродами в такт с изменениями электрич. поля. Благодаря различным размерам и форме частиц, а следовательно, и различным величинам их предельных зарядов, скорости движения частиц будут разными. Различие направлений и скоростей передвижения частиц вызовет частые столкновения их и агломерирование. Соединению частиц при столкновениях будет способствовать также разноименность их зарядов. В дальнейшем агрегаты частиц станут достигать стенок электродов фильтра и оседать на их поверхности, теряя скорости и отдавая заряды. Удаление частиц с поверхности может производиться обычными способами. Вследствие укрупнения частиц в агрегаты производительность и эффективность электроочистки газов по новому способу должна повыситься по сравнению с существующим.

Ю. Скорецкий

18239 П. Аппарат для отделения жидкости или пыли с воронкообразными сужающими направляющими поверхностями, размещаемыми между входным и выходным отверстием. Пёхмюллер (Abscheider zum Trennen von Flüssigkeiten oder/und Feststoffen mit trichterförmig verjüngten Leitflächen zwischen Einlauf- und Ablaufrohr. Pöchmüller Emmerich) [Krauss-Maffei A.-G.]. Пат. ФРГ 959454, 7.03.57

В аппарате для отделения жидких или твердых частичек из газового потока загрязненный газ проходит последовательно снизу вверх через ряд воронок, поступая в широкую часть и выходя через узкую часть воронки. Газ и наиболее легкие частицы проходят через все воронки, а тяжелые частицы при выходе из узкой части воронки в широкую часть последующей воронки оседают и собираются на дне аппарата.

Я. Дозорец

18240 П. Способ получения суспензий. Венк, Нюндель (Verfahren zur Herstellung von Suspensionen. Wenk Paul, Nündel Ulrich) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 956670, 24.01.57

При приготовлении суспензий с помощью звуковых колебаний в некоторых случаях суспендирование в определенной области конц-ий оказывается затруднительным или невозможным. Для получения суспензий, состав которых лежит в указанной области конц-ий, приготовляется суспензия с таким относительным содержанием твердых частиц и жидкости, при котором суспендирование происходит легко. Для получения суспензии с требуемой конц-ией твердых частиц указанная выше суспензия подвергается частичному выпариванию или разбавлению.

В. Коган

18241 П. Приспособление для осветления суспензий в отстойниках. Лейхер, Клапп (Vorrichtung zur Klärung trüber Flüssigkeiten in Absitzbehältern. Leicher Wolfgang, Klapp Ernst) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952167, 15.11.56

Приспособление состоит из вертикальной трубы, расположенной по оси отстойника и не доходящей до его дна. По этой трубе в нижнюю часть отстойника подается регулируемое кол-во осветленной жидкости, что вызывает взмучивание шлама и агломерацию мелких частиц суспензии.

Л. Елкин

18242 П. Метод непрерывного разделения растворов в многокамерных аппаратах при помощи электродиализа и аппарат для его осуществления. Кольсман (Verfahren zum kontinuierlichen elektrodialytischen Trennen von Lösungen in Mehrzellenapparaten und Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens. Kollsman Paul). Пат. ФРГ 931944, 22.08.55

Предложен промышленный метод проведения электродиализа и аппарат для его осуществления. Метод может быть использован: 1) для разделения р-ров на конц. (обогащенные солями) и разб. (обедненные солями) части, в частности, для получения из морской воды конц. р-ра солей и опресненной воды); 2) для процессов, осуществляемых в настоящее время путем электродиализа; 3) для получения из ионов, образующихся в р-рах при диссоциации различных соединений, нового соединения (напр., $KCl + HBr = KBr + HCl$). Метод заключается в том, что процесс электродиализа осуществляется в многокамерном аппарате, состоящем из чередующихся камер конц. и разб. р-ров (ККР и КРР), перегородками между которыми служат селективные мембраны (СМ): на анодной стороне каждой КРР расположены СМ, способные пропускать только анионы, на катодной стороне — только катионы. Такое расположение СМ при осуществлении электродиализа вызывает обеднение катионами и анионами КРР и обогащение ими ККР. Р-ры в ККР и КРР должны непрерывно двигаться противотоком друг к другу. Отвод р-ра из ККР осуществляется в несколько раз медленнее, чем из КРР, благодаря чему обогащение р-ра в ККР происходит в несколько раз быстрее, чем обеднение р-ра в КРР. Подача р-ра в камеры, в которых расположены электроды, производится изолированно от других камер, так как в них могут протекать побочные электрохим. р-ции, вызывающие загрязнение продукта.

В. Реутский

18243 П. Аппарат для обработки жидкостей или газов. Ринго, Миллер (Fluid treating apparatus. Ringo Dan, Miller Ernest B.) [Adsorption Research Corp.]. Пат. США 2751032, 19.06.56

Описан аппарат для непрерывного проведения различных многостадийных процессов обработки жидкости или газа, в частности адсорбционных, путем взаимодействия обрабатываемых в-в с твердым поглотителем. Аппарат состоит из нескольких расположенных по окружности вертикальных цилиндрич. сосудов, в каждом из которых с помощью распределительного устройства последовательно протекают все стадии процесса. Приведено подробное описание распределительного устройства. Рассмотрено использование такого аппарата для сушки природного газа с последующим выделением из него бензина.

Б. Сумм

18244 П. Проведение быстропротекающих газовых реакций при высоких температурах. Кан (Short-time reactions of gases at elevated temperature. Cahn Robert P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2752407, 26.06.56

Описывается метод и аппарат для проведения высокотемпературных газовых р-ций, в том числе и протекающих с увеличением объема. Потоки реагирующих газов подаются раздельно в нижнюю часть насадочной колонны, делящуюся вертикальной перегородкой на две равные части, противотоком к жидкотекучему слою порошкообразного теплоносителя (или катализатора), опускающемуся сквозь промежутки между насадочными телами под действием силы тяжести. (При размерах частиц теплоносителя 20—300 μ размеры насадочных тел составляют 6,25—300 *мм* соответ-

ственно). Потоки нагретых газов соединяются в реакционной части колонны. Подъем теплоносителя в верхнюю часть колонны осуществляется транспортирующим газом (которым может быть и один из реагирующих). Метод свободен от недостатков, присущих методам, основанным на использовании неподвижного слоя теплоносителя (катализатора) (понижение выхода продукта вследствие высокой тепловой инерции системы) или псевдоожиженного слоя теплоносителя (проскакивание крупных пузырьков газа, трудность регулировки работы колонны). Метод может быть использован для осуществления таких процессов, как крекинг этана. В. Реутский

18245 П. **Устройство для уплотнения слоя катализатора. Лакост** (Apparatus for calking catalyst bed. Lacoste Victor A.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2745722, 15.05.56

Для заполнения пустот, образующихся по периферии слоя катализатора в результате его усадки при проведении контактных процессов, предлагается устройство, не требующее остановки процесса и вскрытия реактора. Устройство состоит из изогнутой металлич. трубки, вставленной в реакторе через середину его крышки на спец. уплотнении. При помощи рукоятки трубка может поворачиваться, описывая окружность вдоль периферии слоя катализатора. Порошок катализатора при помощи шнека с ручным приводом подается в трубку, по которой он с помощью сжатого газа вдувается в реактор и заполняет образовавшиеся пустоты. С. Крашенинников

18246 П. **Усовершенствованный способ дробления хрупких твердых частиц. Бек** (Perfectionnements apportés au traitement des matières solides et friables. Beck Roland Arthur) [Texaco Development Corp.]. Франц. пат. 1112684, 16.03.56

Твердые частицы, подлежащие дальнейшему измельчению, смешиваются с ожиженным газом и полученная суспензия подается в испаритель, где газ испаряется и скорость его у выходного отверстия может достигнуть 900 *м/сек*. При этом частицы измельчаются в результате частых соударений друг с другом до среднего диам. 5 μ, а большая часть имеет размер 0,5 μ. З. Хаимский

18247 П. **Баллоны для растворенного под давлением ацетилена. Аннизиус** (Druckgasflasche für gelöstes Acetylengas. Annisius Günther). Пат. ГДР 12688, 11.02.57

Для равномерного распределения ацетилена в пористой массе баллона предложено устанавливать по оси последнего капиллярное тело, в качестве которого может быть использована тонкая закрытая с обоих концов перфорированная трубка. При наличии такой трубки поступающий в баллон ацетилен проникает через отверстия в стенке трубки и, распространяясь по ней, равномерно заполняет все слои пористой массы по высоте баллона. В. Реутский

См. также: Фильтрация сусла 19531. Сушка сатурационного шлама 19488. Распылительная сушилка для крахмального клейстера 19498.

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы А. М. Дробиз, Н. Я. Феста

18248. **Вопросы контроля и регулирования при проектировании химического оборудования. Мидзуно** (化學裝置設計における計測と管理に關する問題点. 水野滋), ケミカル. エンジニヤリンク, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 1, 8—10 (японск.)

18249. **Вопросы установки измерительных приборов на химических заводах. Накамура** (計器設定の實際問題. 中村幹太郎), ケミカル. エンジニヤリンク, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 1, 62—66, 91 (японск.)

18250. **Вопросы внедрения измерительных приборов в основной химической промышленности. Фудзита** (プロセス工業における計装計畫上の諸問題. 藤田[illegible]), ケミカル. エンジニヤリンク, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 1, 11—15 (японск.)

18251. **Пневматические или электронные системы регулирования. Алья** (Pneumatic or electronic control. Alyea Harold W.), Instrum. and Automat., 1957, 30, № 8, 1484—1485 (англ.)

Приводится сравнение пневматич. и электронных систем регулирования, используемых в процессах нагревания, вентиляции и кондиционирования воздуха. Автором указывается ряд преимуществ пневматич. систем над электронными. Г. Людмирский

18252. **Радиоактивный разностеномер. Кардаш Е. Г.**, Безопасность труда в пром-сти, 1957, № 9, 28—29

Центральной н.-и. лабораторией Госгортехнадзора СССР разработан новый прибор, контролирующий толщину стенок трубы, состоящий из радиоактивного препарата, испускающего γ-лучи, детектора-приемника излучения, в котором возникают электрич. сигналы под воздействием радиоактивного облучения, и преобразовательного устройства с измерительным прибором. Принцип работы заключается в просвечивании стенки трубы узким пучком γ-лучей по хорде, близкой к касательной внутренней окружности сечения трубы. В качестве приемника γ-лучей применяется люминесцентный кристалл, в котором возникают вспышки света, вызывающие импульсы тока в фотоэлектронном умножителе. Импульсы усиливаются и поступают на усредняющее устройство, где возникает напряжение, пропорциональное их частоте. Измерение производится во время обкатки головки с радиоактивным препаратом по периметру трубы. Прибор может быть отградуирован в *мм* с помощью эталонного отрезка трубы с известной разностенностью и толщиной стенок. Прибор пригоден для измерения толщины стенок труб из любого материала, какого угодно диаметра и с любой толщиной стенок, причем качество поверхности трубы не сказывается на его показаниях. Вес всей конструкции 11 *кг*. Погрешность показаний прибора колеблется от 2 до 10% толщины стенки. Г. Людмирский

18253. **Быстродействующий манометр для высоких давлений. Эдуардс** (High-speed high-pressure gage. Edwards P. L.), Instrum. and Automat., 1957, 30, № 8, 1504—1506 (англ.)

Для измерения быстропеременных высоких давлений разработана конструкция пьезоэлектрич. датчика, состоящего из металлич. мембраны с наклеенной на ней пластинкой кварца. Датчик рассчитан на максим. импульс давления от 200 *кГ/см*^{2} (толщина мембраны 1,3 *мм*) до 7000 *кГ/см*^{2} (толщина мембраны 6,4 *мм*). Диаметр кварцевой пластинки 7 *мм*, а толщина 0,13 *мм*. Для меньших давлений мембрана изготавливается из стали типа 18/8 без термообработки, а для более высоких давлений — из инструментальной стали с термообработкой до твердости 55—60 по Рокквеллу. Собственная частота датчика от 76 до 125 *кгц*. Калибровка производилась по импульсу сброса известного давления. В качестве вторичного прибора применяется электроннолучевой осциллограф с фотографич. регистрацией. И. Ихлов

18254. **Регулирование давления колокольным манометром. Гилмонт, Геппер, Ханлон, Хит**

кок, Самон (Pressure control by cartesian diver. Gilmont Roger, Gepner Isadore, Hanlon Bernard, Hitchcock Earl, Salmon Donald), Instrum. and Automat., 1957, 30, № 8, 1486—1489 (англ.)

Разработан регулятор давления прямого действия с чувствительным элементом в виде колокола. В качестве запорной жидкости применена Hg. Клапанная система сделана уравновешенной, что значительно выпрямляет характеристику регулирования. Регулятор может быть перестроен, посредством перестановки клапанной системы, для регулирования до себя и после себя. Возможно также регулирование разности давления, для чего полость под колоколом соединяется с источником сравнительного давления. И. Ихлов

18255. **Ультразвуковой прибор для измерения скорости течения жидкости и ультразвуковой указатель уровня жидкости. Нива, Окуно** (超音波流速計および液面計. 丹羽登, 奥野裕), 生產研究, Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 11, 5—9 (японск.)

18256. **Расходомер с радиоактивным датчиком. Коршунов Н. С., Хацкевич М. В.**, Атомн. энергия, 1957, 3, № 9, 250—252

Описывается радиоактивный дистанционный расходомер (РДР), применяемый для измерения малых расходов. В качестве источника γ-излучения применяется Co^{60} в виде металлич. проволоки диам. 0,7—0,8 *мм* с интенсивностью порядка 2—5 *мкюри*, помещенной внутрь тефлонового поплавка ротаметрич. трубки, изготовленной из любого материала, отвечающего технологич. требованиям. Положение поплавка определяется по разностному току компенсационной ионизационной камеры, соединенной с усилителем, шкала которого отградуирована в единицах расхода. Сигнал с усилителя постоянного тока можно подавать на самописец или регулирующую систему. Приведена конструкция компенсационной ионизационной камеры, а также математич. зависимость разностного тока в камере от положения радиоактивного поплавка. Показаны градуировочные кривые РДР. Испытание прибора в полупромышленных условиях и в лаборатории показало, что ошибка в измерении расхода в пределах от 0,015 до 2 *л/час* не превышает ± 2,5%. Система автоматич. регулирования малых расходов позволяет поддерживать расход жидкости в диапазоне от 0,5 до 3 *л/час*, причем время установления заданного расхода равно 50—60 сек. Г. Людмирская

18257. **Практическое осуществление некоторых измерений расхода с помощью радиоактивных материалов. II. Веда** (II. De praktische uitvoering van enkele stromingsmetingen met radioactieve stoffen. Weeda W.), Ingenieur (Nederl.), 1957, 69, № 9, 0.23—0.29 (гол.; рез. англ.)

Радиоактивные материалы применялись для измерения расхода (~ 450 $м^3$/*час*) воды (в поток вводили ~ 10 *мкюри* Na^{24} в объеме 30 *л*). Измерения производили фиксированием времени прохождения радиоактивного «цилиндра» жидкости между двумя определенными точками трубопровода или измерением уд. активности образцов инжектирующей и радиоактивной жидкости при известной скорости инжектирования. Точность обоих методов порядка нескольких %. Используя ~100 *мкюри* Na^{24}, определяли время его сохранения в водоеме с поверхностью ~10 000 $м^2$ и глубиной 2 *м*. Измерения производили счетчиком Гейгера. Непрерывное измерение плотности пульпы, протекающей по трубопроводу, производили, фиксируя счетчиком Гейгера степень поглощения γ-лучей, направленных перпендикулярно к оси трубопровода. Источником γ-лучей служил Ir^{192}. Часть I см. РЖХим, 1957, 69255. Л. Херсонская

18258. **Расходомер объемного типа. Йосида, Хаясида, Мориока, Нонака** (タンク型流量計. 吉田哲夫, 林田建世, 森岡秀隆, 野中[illegible]宏), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 7, 446—449 (японск.)

18259. **Исследование расходомера скоростного типа. Мацусиро, Симода, Игараси** (動壓式流量計の研究. 松代正三, 下田靖夫, 五十嵐正), 中央計量検定所報告, Тюо кэйрё кэнтэйсё хококу, Rept. Centr. Inspect. Inst. Weights and Measures, Tokyo, 1957, 6, № 1, 416—424 (японск.; рез. англ.)

18260. **Автоматическое введение поправок в показания расходомеров пара. Додж** (Wide range compensation of steam flowmeters. Dodge L. A.), ISA Journal, 1957, 4, № 9, 374—377 (англ.)

Фирма Bailey Meter Co. выпустила пневматич. счетно-решающее устройство для автоматич. внесения поправок на изменения давления и т-ры пара в показания расходомеров пара. Этим достигается значительное расширение допустимых изменений т-ры и давления, при которых погрешность измерения расхода не превышает 1%. Рассматриваются методы введения поправок и приводятся некоторые сведения о пневматическом счетно-решающем устройстве. И. Ихлов

18261. **Регуляторы температуры. Бирд** (Temperature regulators. Beard C. S.), Instrum. and Automat., 1957, 30, № 8, 1479—1483 (англ.)

Обзор автоматич. регуляторов т-ры, главным образом без вспомогательного источника энергии. И. Ихлов

18262. **Непрерывное регулирование вязкости. Майнард** (Solids and liquids blended for continuous control of viscosity. Minard R. A.), Automation, 1957, 4, № 9, 61—63 (англ.)

Фирма Brookfield Engineering Laboratories Inc. разработала вискозимер непрерывного действия «Вискометран». Прибор ротационного типа. Цилиндр, погруженный в измеряемую жидкость, непрерывно протекающую через измерительную ячейку прибора, вращается синхронным мотором. Вал мотора связан с цилиндром через измерительную пружину из бериллиевой бронзы, угол скручивания которой и является мерой вязкости жидкости. Этот угол передается вторичному прибору (типа Dynalog фирмы Foxboro) посредством омич. или емкостного датчика. Описана схема автоматич. регулирования уровня и вязкости жидкости, в которой поддержание уровня производится добавлением жидкости, а стабилизация вязкости осуществляется добавлением твердого вещества. И. Ихлов

18263. **Приборы для измерения количества пыли в воздухе. Оки** (浮遊粉塵の測定器. 興重治), 窯業協會誌 Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 727, 345—349 (японск.)

18264. **Регулирование по качественным показателям. Эйкман** (How to solve analyzer control problems. Aikman A. Russell), ISA Journal, 1957, 4, № 9, 363—368 (англ.)

При регулировании процесса по показаниям анализатора возникают значительные транспортные запаздывания в связи с необходимостью соответствующей подготовки пробы для анализа. Показывается влияние транспортного запаздывания на процесс регулирования. Качество регулирования характеризуется частотой колебаний при работе регулятора после скачкообразного возмущения и коэф. *K*, представляющим отношение амплитуд отклонений регулируемого параметра при скачкообразном возмущении без регулятора и при наличии регулятора. Одним из действенных методов повышения качества регулирования, при наличии запаздывания, является применение каскад-

ного регулирования, однако при этом значительно повышается *K* только для возмущений, охватываемых контуром регулирования вспомогательного регулятора. Этот вспомогательный контур не должен обладать запаздыванием. При прерывистом анализе с периодом, значительно меньшим главной постоянной времени регулируемого объекта процесс регулирования протекает так же, как при непрерывном анализе. Можно ожидать высокого качества регулирования, если период действия анализатора равен транспортному запаздыванию объекта. И. Ихлов

18265. **Унифицированные пневматические регуляторы. Методы и результаты испытаний. Пейнке** (Pneumatische Einheitsregler, Prüfmethoden und Prüfergebnisse. Peinke W.), Regelungstechnik, 1957, 5, № 7, 231—238 (нем.; рез. англ.)

Унифицированные пневматич. регуляторы (Р) имеют входное и выходное давл. 0,2—1 *кГ/см²*. Приводятся принципиальные и блок схемы Р «Телепней» фирмы Siemens und Halske A. G. и «Консотрол» М-58 фирмы Foxboro. На примере исследования последнего образца Р показывается методика и аппаратура для снятия статич. и динамич. характеристик Р. Рекомендуется вносить в паспорт Р данные следующих выпускных испытаний: 1) характеристики установки диапазона дросселирования (миним. для 5 точек, включая миним. и максим. значения и 100%); 2) нечувствительность при выходных давл. 0,3, 0,6 и 0,9 *кГ/см²* и при миним. и максим. значениях диапазона дросселирования; 3) остаточную неравномерность Р для 3 установок диапазона дросселирования (миним., максим и 100%) с указанием величины гистерезиса; 4) времена предварения и изодрома и погрешности их установки; 5) зависимость от давления питающего воздуха при изменении этого давления на ± 0,25 *кГ/см²* при выходных давл. 0,3, 0,6 и 0,9 *кГ/см²*; 6) перемещения нулевой точки Р под действием: а) перестановки диапазона дросселирования от миним. до максим. значения; б) после 10^4 изменений заданного значения на ±0,2 — ±0,3 *кГ/см²*; в) под действием изменения т-ры от —25 до 60°; 7) расходные характеристики для выходных давл. 0,3 и 0,9 *кГ/см²*; 8) постоянный расход воздуха при выходных давл. 0,3, 0,6 и 0,9 *кГ/см²*; 9) переходные функции для больших и малых скачков входного давления при объемах на выходе Р 100 и 1000 *см³*; 10) по возможности частотную характеристику для частот по крайней мере до 10 *гц*, для Р соотношения дополнительно; 11) характеристики получаемых значений соотношения для миним. 5 различных соотношений; 12) связь между установленными и истинными значениями соотношения. Приведены данные, полученные в результате подобных испытаний пневматического регулятора М-58. И. Ихлов

18266. **Графические щиты управления и мнемонические схемы. Вальтер** (Graphic control panels and mimic supervisory diagrams. Walter L.), Coke and Gas, 1957, 19, № 219, 335—338 (англ.)

Обзор развития современных щитов управления в коксовой и газовой пром-сти. Показывается применение мнемонич. схем процесса с сигнализацией производимых переключений и работы оборудования. И. Ихлов

18267. **Автоматическое регулирование давления на подстанциях. Оливьер** (Automatic pressure booster control. Olivier Raymond), Amer. Gas J., 1957, 184, № 4, 13—17 (англ.)

В г. Виктория (США) автоматизированы газовые подстанции, что позволило сделать их необслуживаемыми. На «ведущей» подстанции установлен регулятор давления газа, воздействующий на электромоторный клапан или на задатчик регулятора давления прямого действия. Заданное значение этого регулятора устанавливается в зависимости от перепада давления на измерительной диафрагме. Давление устанавливается в пределах от 1 *кГ/см²* (миним. нагрузка) до 2 *кГ/см²* (максим. нагрузка). Давление в газопроводе после регулятора измеряется телеметрич. устройством и управляет заданным значением регуляторов давлений на «ведомых» подстанциях. Во избежание качания нагрузки давление на ведомых подстанциях держится на 0,07 *кГ/см²* ниже, чем на ведущей. Телепередача производится по телефонным проводам (по однопроводной схеме). В цепь телеуправления включено предохранительное реле, которое выключает телеуправление регулятором и оставляет его работать при том же давлении в случае аварии с линией или с электропитанием. Предусмотрена аварийная сигнализация отклонения давления от нормы. Сигнализация срабатывает в конторе газовой компании и дублирующий звонок установлен на квартире мастера по эксплуатации. В этой же конторе установлены 6 самописцев телеизмерения давления и один регистратор давления (ближайшего участка газопровода). Система хорошо работала даже в наиболее трудные зимние месяцы. И. Ихлов

18268. **Некоторые вопросы телеизмерения давления в городских газовых сетях. Кокурин О.**, Жил. коммун. х-во, 1957, № 7, 15—17

Рассматриваются различные системы (С) телеизмерения давления, применяемые в городских газовых сетях. Отмечается, что наиболее простыми и приемлемыми являются С интенсивности, имеющие 4 разновидности: небалансные С напряжения, небалансные мостовые С, балансные С напряжения и балансные токовые С. Приводится таблица, содержащая основные данные всех С телеизмерения: дальность действия С в *км*, число проводов канала связи и возможность совмещения С телеизмерения и телеуправления по одном канале связи. Лаборатория треста «Мосгаз» разработала трансформаторный плунжерный датчик, наиболее соответствующий условиям газовых сетей. Приведены конструкции и описаны принципы действия датчиков для измерения низкого, среднего и высокого давления газа. Для передачи тока на расстояние лаборатория разработала небалансную мостовую С телеизмерения, компенсирующую начальное напряжение во вторичной обмотке датчика и уменьшающую примерно в тридцать раз влияние изменений сопротивления канала связи. Недостаток этой С — в несовместимости телеизмерения и телеуправления на одной паре проводов и в сложности регулировки. Г. Людмирская

18269. **Газовая подстанция с регулированием расхода. Эванс** (An economical, efficient flow control station. Evans H. J.), Amer. Gas. J., 1957, 184, № 7, 26 (англ.)

Описывается схема газовой подстанции, предназначенной для уменьшения влияний отдельных пик расхода газа на магистральную линию. Для этой цели устанавливаются 2 регулятора (Р) давления и 1 Р расхода. В нормальных условиях работает только Р расхода, чем обеспечивается постоянство нагрузки магистрального газопровода. При падении давления в линии к потребителю ниже определенной величины вступает в действие Р миним. давления, который байпасирует Р расхода, добавляя газ в линию потребления. При чрезмерном повышении давления в линии потребления вступает в действие Р максим. давления, который уменьшает подачу газа в Р расхода, клапан которого, в этом случае, полностью открыт. Приведены рекомендации по пуску автоматич. Р подстанции. И. Ихлов

18270. **Элементы динамики приборов дистанционного контроля для городских газовых систем. Банса-**

нов Д. Б., АзэрбССР Элмлэр Акад. хэбэрлэри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 6, 23—39 (рез. азерб.)

Приводится анализ переходных процессов в системах автоматизации и диспетчеризации городских газовых сетей с применением регистрирующих телеизмерительных датчиков и приемных приборов дискретного устройства. Б. Вольтер

18271. **Автоматические регулирующие устройства в технике дистилляции. Ульман** (Automatische Regelanlagen in der Destillationstechnik. Uhlmann Martin), Chem. Technik, 1957, 9, № 8, 449—455 (нем.)

Популярное изложение основ техники автоматич. регулирования. В качестве примера приводится классич. схема регулирования колонны дистилляции путем стабилизирования ее входных параметров без учета качества исходного сырья и выходящего продукта. В современной схеме применяют более сложное регулирование с автоматич. регулированием по качеству, которое определяется при помощи проточных рефрактометров, измерителей упругости паров, вискозиметров, плотномеров или хроматографов. Хроматографы позволяют определять до 10 компонентов за 3 мин. И. Ихлов

18272. **Приборы контроля в многокорпусной выпарке. Граймс** (Instrumentation for multi-effect evaporators. Grimes M. H.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 9, 484—488 (англ.)

Описываются схемы регулирования выпарных аппаратов по качеству (плотности) продукта и пьезометрич. методы измерения плотности. Н. Кондуков

18273. **Некоторые вопросы автоматического управления регенеративной печью со средним тепловым режимом. Ики** (蓄熱式均熱炉の自動制御と二，三の改善例·壹岐武彦），熱管理， Нэцу канри, Heat Engng, 1957, 9, № 2, 46—55 (японск.)

18274. **Автоматическое регулирование установок для обработки воды. Ямада** (工業用水處理裝置の自動制御化· 山田昭和)， ケミカル，エンジニヤリング, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 3, 256—259 (японск.)

18275. **Автоматизация и ее возможности применительно к керамической промышленности. Стедем** (Automation: its possibilites in the clay industries. Stedham M. E. C.), Refractories J., 1957, № 8, 334—345. Discuss., 346—349 (англ.)

Дан общий обзор существующих методов автоматич. регулирования и контроля, применения электронно-вычислительных машин и механизации производственных операций. Рассмотрены возможности применения этих методов в керамич. пром-сти, в частности для измерения влажности массы, регулирования скорости агрегатов, автоматич. управления работой группы бункеров и др. Приводятся примеры механизации и автоматизации операции транспортирования кирпичей после отрезки на резательном аппарате ленточного пресса, автоматизации работы трех бункеров различной емкости, питаемых от одного источника. В общей форме даны рекомендации по способам автоматизации и механизации в произ-ве огнеупоров. Приведена дискуссия по докладу. В. Злочевский

18276. **Автоматизация в стекольной и керамической промышленности. Коста** (Automatisierung in der Glas- und keramischen Industrie. Costa H.), Technik, 1957, 12, № 9, 597—602 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 56706.

18277. **Электрическое автоматизированное оборудование в цементной промышленности. Хоригути** (セメント工業における電氣自動裝置. 堀口信)，ケミカル. エンジニヤリング, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 1, 30—34 (японск.)

18278. **Эксплуатация электронного оборудования бумажной фабрики. Стивенс** (Maintenance of electronic equipment in a paper mill. Stephens John R.), Paper Trade J., 1957, 141, № 30, 35—40 (англ.)

На бумажной ф-ке имеется электронное оборудование трех групп: а) силовое (выпрямители); б) аппаратура регулирования электроприводов; в) измерительные приборы. Приводятся основные неполадки этого оборудования за время эксплуатации и рекомендации по обслуживанию. И. Ихлов

18279 К. **Определение влажности в твердых телах: краткое описание методов и аппаратуры. Гири** (Determination of moisture in solids: a short survey of methods and apparatus. Geary Peter John. South Hill, Chislehurst (Kent), Brit. Scient. Instrum. Res. Assoc., 1956, IV, 50 pp., ill., 7 sh. 6 d.) (англ.)

18280 П. **Система регулирования нагрева жидкостей. Рей** (Control system for heating liquids. Ray William A.) [General Controls Co.]. Пат. США 2757869, 7.08.56

Часто бывает необходимо поддерживать т-ру жидкости близкой или равной т-ре кипения. При этом возникают затруднения, связанные с непостоянством т-ры кипения, вследствие изменения барометрич. давления или состава жидкости. В патентуемой системе регулирования используется звуковой эффект образования пузырьков пара. Этот эффект особенно значителен при т-ре несколько ниже т-ры кипения. Для этой цели к сосуду, в котором находится жидкость, прикрепляется датчик, воспринимающий звук. После соответствующего усиления и выпрямления этот звук воздействует на электромагнитный клапан, управляющий подачей горючего или греющего агента. Для первоначального разогрева предусмотрен также обычный регулятор т-ры, который при низких т-рах управляет электромагнитным клапаном, помимо указанного выше регулятора. Применение этого регулятора позволяет значительно уменьшить расход энергии для поддержания нужного состояния жидкости. И. Ихлов

18281 П. **Прибор для измерения влажности. Харт** (Moisture measuring apparatus. Hart John Alfred Henry). Пат. США 2759149, 14.08.56

Предлагается прибор для измерения влажности листового материала (бумага, целлофан и т. д.), основанный на электрокондуктометрич. принципе. В диапазоне влажности ∼5—6% электропроводность материалов очень сильно зависит от влажности, поэтому даже довольно значительное изменение толщины ленты (500%) вызывает малое изменение в показаниях прибора (∼1%). Для устранения влияния переходных сопротивлений расстояние между измерительными электродами делается по возможности большим. Применение переменного тока для питания мостовой схемы позволяет исключить влияние контактной разности потенциалов и статич. зарядов. Для этой же цели усилитель прибора сделан нечувствительным к сигналам постоянного тока. Применение частотной фильтрации и фазового детектирования позволяет исключить емкостную слагающую электродов датчика. Приводится электрич. схема прибора. При логарифмич. характеристике усилителя показания прибора в единицах влажности линейны. Для этой цели на выходе усилителя устанавливается пентод вари-мю, в анодной цепи которого включен вторичный прибор. И. Ихлов

См. также: Бета-плотномер для бумаги 20097. Фотоэлектрический прибор для непрерывного измерения деформации студня 19623. Коэффициенты расхода измерительных диафрагм 18183. Регулирование расхода топлива при обжиге фарфора 18649. Измерение т-ры при сушке и обжиге кирпича 18662. Автоматический терморегулятор для гальванических ванн 18607. Термо-

магнитный газоанализатор на кислород 17725. pH-метр 20096. Бета-влагомер для сукна 20104. Регулятор температурных циклов 17741. Автоматизация технологических процессов в производстве синтетического каучука 19941. Автоматическое регулирование на целлюлозном заводе 20017. Влияние автоматизации на технико-экономические показатели варки сульфитной целлюлозы 20030. Автоматизация на нефтеперерабатывающем заводе будущего 19254. Контрольно-измерительные приборы в бумажной пром-сти 20098. Применение радиоактивных изотопов в текстильной пром-сти 20168

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

18282. **Новые антикоррозионные средства. Фудзии** (新しい防蝕劑. 藤井晴一), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 1, 52—55 (японск.)

18283. **Электрохимическое изучение явлений коррозии. Часть V. Применение быстрого метода измерения поляризационных характеристик железа в кислоте. Окамото, Сато, Нагаяма** (腐蝕現象の電氣化學的研究. 第5報. 酸性水溶液中の鉄の分極特性測定にする迅速法の適用とその意義. 岡本剛, 佐藤教男, 永山政), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 4, 166—174, E34-E35 (японск.; рез. англ.)

Предлагается метод снятия кривых анодной и катодной поляризаций, при котором каждый отсчет производится по прошествии времени, достаточного лишь для заряжения двойного слоя до состояния, отвечающего наложенному току (следовательно, не включая время, необходимое для соответствующего изменения состояния поверхности электрода). Быстрый метод получения поляризационных характеристик лучше воспроизводит электрохим. поведение корродирующего металла в реальных условиях. Поляризационные характеристики (значения предлогарифмич. коэф. в ур-нии Тафеля) Fe-армко и карбонильного Fe в разб. H_2SO_4, полученные «быстрым» методом, использованы для расчета стационарного потенциала φ (по пересечению линейных ветвей кривых катодной и анодной поляризаций) и скорости коррозии *v* (посредством экстраполяции на стационарный потенциал линейных отрезков поляризационных кривых). Показано, что между найденными эксперим. и рассчитанными значениями φ и *v* существует соответствие. Согласно измерениям *v* в интервале 15—44° найдено значение кажущейся энергии активации коррозии Fe-армко в 0,27 н. H_2SO_4, равное 14 000 *кал/моль*. При этом кривые катодной поляризации, не изменяя наклона, смещаются параллельно в сторону бо́льших плотностей тока по мере увеличения т-ры. Изучено влияние H_2S на электрохим. поведение карбонильного Fe. Часть IV см. РЖХим, 1957, 59688. А. Шаталов

18284. **Сульфидная коррозия при высокой температуре. Нёймайер, Шильмёллер** (High-temperature sulphide corrosion. Neumaier B. W., Schillmöller C. M.), Petroleum, 1957, **20**, № 10, 385-386 (англ.)

Изучена сульфидная коррозия при высокотемпературном крекинге, который происходит при высоком давлении H_2 в присутствии катализатора. Описан механизм коррозии Fe и стали в атмосфере H_2S и H_2. Образующиеся сульфиды аналогичны окислам Fe. Отмечено необычно быстрое возрастание скорости коррозии при давлении H_2 14 *кг/см²*, тогда как рост давления от 28 до 700 *кг/см²* почти не влияет на скорость коррозии. Коррозия может происходить и при низкой т-ре, если присутствует вода. Р. Сабиров

18285. **Межкристаллитная коррозия аустенитной хромо-никелевой стали. Браунс, Пир** (Beitrag zur interkristallinen Korrosion des austenitischen Chrom-Nickel-Stahles. Brauns Erwin, Pier Günther), Stahl und Eisen, 1955, **75**, № 9, 579—586 (нем.)

Исследование поляризационных кривых нержавеющей стали состава (в %): С 0,08, Cr 17,8 и Ni 7,8 с целью установления склонности ее к межкристаллитной коррозии (МК), после быстрого охлаждения до 650° показало, что анодноположяризуемая сталь по мере увеличения плотности тока из активного состояния переходит в пассивное, достигая при этом наиболее высокого положительного значения потенциала, а в дальнейшем — снова становится активной и начинает растворяться. Наличие на кривой двух таких «активных» точек объясняется тем, что границы зерен становятся активными при более высоком потенциале, нежели их поверхности. Проведенные опыты в кипящем р-ре $CuSO_4$-H_2SO_4 показали, что как только устанавливается Redox-потенциал, начинается интенсивная МК и что любой фактор, влияющий на потенциал, как напр. наличие в р-ре посторонних ионов и O_2, отражается на ходе коррозии. МК стали может быть определена и аналитич. путем по обеднению Cr границ зерен и по кол-ву перешедшего в р-р Fe. М. Голомбик

18286. **Изучение межкристаллитной коррозии очень чистых металлов и ее связь с коррозией нержавеющих сталей. Шодрон** (Recherches sur la corrosion intercristalline dans le cas des métaux très purs et leurs rapports avec le problème de la corrosion des aciers inoxydables. Chaudron Georges), Ann. Univ. Ferrara, 1956, Sez. 5. 1, Suppl., 3—11 (франц.; рез. итал.)

Изучение автором 99,99% — 99,998%-ного и более чистого Al показало, что склонность металла к межкристаллитной коррозии (МК) не уменьшается с возрастанием чистоты. МК без изменения кристаллич. состояния особенно четко видна у Al высокой чистоты. Загрязненный металл не подвергается МК. У 99,9%-ного Al, полученного термич. диссоциацией монохлорида через 6 дней пребывания в 10%-ной HCl (к-ты), наблюдается коррозия зерен с почти полным сохранением граней. Причиной служат примеси Fe на гранях, делающие их катодами по отношению к массе кристалла. Такое явление наблюдается и у нержавеющих хромо-никелевых сталей с 25% Cr и 20% Ni. У сталей с 30% Cr выделяется межкристаллитная фаза с 50% Cr. Т. Шалаева

18287. **Корродирующая грубая поверхность стали и ее неравномерная склонность к коррозии. Сисидо** (鋼面の凹凸狀腐蝕とその不均質な腐蝕性. 完戸俊助), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 4, 187—191, E40-E41 (японск.; рез. англ.),

Образцы стального газопровода, подвергавшегося в естественных условиях неравномерной коррозии, испытывались с целью выяснения влияния на скорость коррозионного процесса различий хим. состава, кристаллич. структуры (по изменению интенсивности света, отраженного полированной поверхностью корродирующего образца) и электрохим. свойств. Наблюдаемая неравномерность распределения коррозии, по мнению авторов, не может быть объяснена свойствами металлич. фазы, будучи связана с влиянием внешних факторов. А. Шаталов

18288. **Коррозионностойкие конструкционные материалы, применяемые при производстве экстракционной фосфорной кислоты. Шварц** (Materiale de construcţie anticorosive la fabricarea acidului fosforic de extracţie. Schwartz L.), Rev. chim., 1957, **8**, № 7, 466—469 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Обзор конструкционных материалов, применяемых для изготовления оборудования для произ-ва H_3PO_4 экстракционным методом. Изучение в лабор. условиях коррозионной стойкости (КС) чистого Pb; Pb + 0,06% Cu; Pb + 0,09% Cu; Pb + 6% Sb, резины различных марок, древесины и графита, пропитанных бакелитом, в р-ре, содержащем в 100 *см*^{3} (в *г*): H_3PO_4 40, H_2SO_4 25, NaF 3,3, показало, что сплав Pb + Sb отличается наиболее высокой КС. Добавки Cu к Pb также увеличивают КС последнего в вышеуказанной среде. Данные, полученные при испытании натурального каучука и синтетич. + полихлорвинил, показали, что последний после 200-часовой выдержки при 90—100° не изменяет сопротивляемость набуханию. Графит, пропитанный бакелитом (графен), обнаружил полную КС после 200-часовых испытаний при 100—110°. Пропитка древесины бакелитом заметно повышает ее КС. Указана область применения различных конструкционных материалов в произ-ве H_3PO_4. Графит, пропитанный бакелитом, также является пригодным материалом для изготовления оборудования для произ-ва конц. H_2SO_4, а резина может заменить Pb при футеровке реактора, а также может служить в качестве материала при изготовлении трубопроводов. Я. Матлис

18289. **Коррозия железа в воде при высокой температуре. Часть I. Измерение скорости коррозии. Дуглас, Зайзес** (The corrosion of iron in high-temperature water. Part 1. Corrosion rate measurements. Douglas D. L., Zyzes F. C.), Corrosion, 1957, 13, № 6, 19—31. Discuss. 31-32 (англ.)

Описан автоклав для измерений скорости коррозии (СК) Fe в воде, в насыщ. и перегретом водяном паре в интервале 240—360°. СК определяли по кол-ву выделившегося водорода. Автоклав имел объем 250 *мл*. На СК Fe рассмотрено влияние ряда различных факторов (состояние поверхности образцов, условий предварительной термич. обработки, т-ры, добавки к воде NaOH, NaCl, SiO_2). Испытания показали, что более тонкая обработка поверхности приводила к заметному понижению СК, особенно в начальные стадии. Кол-во выделившегося H_2 мало различалось в зависимости от природы фазы, взаимодействующей с Fe (вода, насыщ. или перегретый пар), но было заметно бо́льшим при увеличении т-ры от 240 до 360°. В присутствии небольших добавок NaCl, SiO_2 и NaOH были получены такие же кривые коррозии — время, как и в чистой воде. Такую же форму имели кривые для вакуумного Fe высшей чистоты, мало отличающегося в своем отношении к горячей воде от Fe-армко. В обоих случаях металлографич. исследование не дает указаний на межкристаллитную коррозию. Обсуждая возможный механизм взаимодействия Fe с водой при высокой т-ре, авторы сопоставляют этот процесс с окислением Fe сухим воздухом. Предполагается, что в обоих случаях скорость процесса контролируется стадией диффузии Fe-ионов сквозь окисную пленку. Образование H_2 обусловлено переходом $Fe(OH)_2$ в магнетит согласно р-ции: $3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2$, которая протекает на межфазной границе окисной пленки с водой. Одновременно некоторое кол-во H_2, образовавшееся путем разряда Н-ионов на границе Fe/Fe_2O_3, может переходить в состояние твердого р-ра в массе Fe или оставаться адсорбированным. А. Ш.

18290. **Разрушение биметаллических конденсаторных труб (сталь-адмиралтейская латунь) в условиях диффузии водорода. Хонкала, Райт** (Failure of steel-admiralty duplex condenser tubes by hydrogen penetration. Honkala H. E., Wright E. A.), Corrosion, 1957, 13, № 8, t501 — t504 (англ.)

Описан случай выхода из строя теплообменника (с развальцованными с обоих концов биметаллич. трубками) через 3 недели эксплуатации. Внутри трубок в контакте с адмиралтейской латунью протекала охлаждающая вода. Между трубками проходила смесь паров пропана с 11% по весу неконденсирующихся газов (0,52% H_2S). Давление воды 2,1 *ати*, газа 23 *ати*. Повреждения вызваны коррозией стали под действием H_2S с образованием значительных кол-в атомарного водорода, который диффундирует через сталь, рекомбинируется в H_2 в зазоре между сталью и латунью, создавая там большое давление, вызывающее деформацию трубы. Данное предположение подтверждено результатами лабор. испытаний развальцованных образцов в р-рах (2,5% HCl + 1% H_2SO_3, дистиллат), насыщ. H_2S. Повреждения образцов происходили через 5—15 дней и по характеру были аналогичны явлениям, имевшим место на промышленном аппарате. С целью устранения возможности возникновения описанных повреждений рекомендуется: удаление из паров пропана, H_2S или влаги; нейтр-ция их до pH 7,5; снижение в этих парах конц-ии органич. к-т; превращение ускорителей коррозии цианидов в безвредные тиоцианаты; ввод воздуха для предотвращения диффузии водорода; применение коррозионностойких сплавов и другие мероприятия. А. Мамет

18291. **Соображения по оценке коррозионного воздействия воды. Бомбара, Джанни** (Considerazioni sulla valutazione, della corrosivitá delle acque. Bombara G., Gianni F.), Metallurgia ital., 1956, 48, № 11, 503—512 (итал.)

В результате рассмотрения ряда лабор. методов оценки агрессивности воды установлено, что, руководствуясь только этим фактором, не представляется возможным охарактеризовать коррозионное воздействие электролита на металл, если неизвестны и другие условия эксперимента. Я. Лапин

18292. **Коррозия в замкнутых системах водяного охлаждения дизельных двигателей. Рибензам** (Wissenswertes über Korrosionserscheinungen im Kühlwasserkreislauf von Dieselmotoren. Riebensahm H. E.), Verkehr und Technik, 1957, 10, № 7, 185—188 (нем.)

Обзор по вопросам коррозии. Метод предотвращения ее вследствие действия охлаждающей воды в условиях эксплуатации дизельных двигателей. Особое внимание уделено замедлителям коррозии (хроматы, полифосфаты) и протекторной защите, а также методам борьбы с кавитацией. При прочих равных условиях быстроходные дизели корродируют сильнее, чем тихо- и среднеходные двигатели. А. Мамет

18293. **Борьба с коррозией установок каталитического крекинга. Баккенсто** (How 31 companies are fighting corrosion in cat reforming. Backensto E. B.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 20, 180, 182, 184, 186, 188, 190 (англ.)

Для борьбы с коррозией установок в каталитич. крекинге рекомендуются следующие мероприятия: покрытие соответствующими сплавами, в частности нержавеющей Cr-Ni-сталью типа 18/8, очистка исходного сырья от S, удаление H_2S из рециркуляционного газа и алитирование. Иногда применяют кислотную очистку (для удаления окалины), а также замедлители коррозии типа аминов. В. Левинсон

18294. **Предотвращение углекислотной коррозии оборудования на промышленных ТЭЦ. Сутоцкий Г. П.**, Теплоэнергетика, 1957, № 8, 53—58

Основной причиной коррозии паросилового оборудования ТЭЦ Кузнецкого металлургич. комбината является наличие в конденсате CO_2, которая в теплофикационных и регенеративных подогревателях удаляется из конденсата всего на 20—40%, а в ряде случаев еще меньше. Для промышленных ТЭЦ

с высокой загрязненностью пароконденсатного тракта свободной CO_2 рекомендуется рационализировать отсос газо-воздушной смеси из всех теплофикационных и регенеративных подогревателей. При давлении в паровом пространстве подогревателей < 1 *ата* устанавливаются охладители выпара с коррозионностойкими трубками; конденсат направляется в дренажный бак — барботажный деаэратор. Конденсат всех вакуумных подогревателей и 1-й ступени эжекторов направляется в паровую часть конденсаторов турбин через разбрызгивающие устройства. Трубки последней ступени эжекторов следует изготовлять из нержавеющей стали. В упомянутый бак-деаэратор направляются также конденсаты эжекторов 2-й и 3-й ступени и охладителей выпара всех деаэраторов. Дегазированные конденсаты поступают в основные деаэраторы в случае надобности через фильтры с сульфоуглем для удаления Cu и Fe. Основные бойлеры теплосети могут вентилироваться в атмосферу; при пониженных нагрузках следует шунтировать часть воды во избежание разрежения. А. Мамет

18295. Коррозия шотландских морских котлов. I. Испытания моделей котлов на коррозию трубок из сварочной стали в сильно соленых водах. Уэрмуэлл, Батлер, Бейнон (Corrosion in Scotch marine boilers I. Model boiler tests on the corrosion of mild steel tubes in highly saline waters. Wormwell F., Butler G., Beynon J. G.), Trans. Inst. Marine Engrs, 1957, 69, № 4, 109—120. Discuss., 137—150 (англ.)

Результаты испытания моделей котлов в условиях, воспроизводящих эксплуатационные, показали увеличение точечной коррозии (ТК) на трубках котлов из мягкой сварочной стали с возрастанием плотности р-ра дистил. и морской воды. При увеличении конц-ии кислорода с 4 до 15 *мл/л* глубина и размер язвинок также увеличивались. В условиях службы котловая вода, имевшая 18,7 *г/л* и больше твердых в-в, становилась кислой. В том случае, если котловая вода поддерживалась щел. путем добавления к питающей воде карбоната натрия, скорость ТК заметно уменьшалась. При этих условиях увеличение конц-ии кислорода в питающей воде с 4 до 15 *мл/л* не вызывало усиления ТК. Удаление прокатной окалины дробеструйным способом или травлением не улучшало коррозионную стойкость трубок. В. Притула

18296. Исследование изменений характеристик морской воды в опытной установке для коррозионных испытаний. Барьети, Дебизе, Аш (Étude de l'évolution des caractéristiques de l'eau de mer dans une installation d'essais de corrosion. Barriety L., Debyser J., Hache A.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 2, 51—57 (франц.)

Исследовалась агрессивность морской воды в последовательно соединенных цементных бассейнах с непрерывным протеканием воды. Установка расположена в морском музее в Биарице. Приведена биологич. характеристика водорослей и микроорганизмов, развивающихся в бассейнах. Установлено изменение т-ры, pH и содержания растворенного кислорода по мере прохождения воды через бассейны, а также в разных зонах (у дна и у поверхности) отдельного бассейна. Определение сезонных и суточных колебаний этих же характеристик показало, что pH колеблется в довольно узких пределах (8,10—9,00), содержание же кислорода может изменяться от 3 до 17 *мг/л*. Р-ции фотосинтеза, осуществляемые водорослями, повышают pH и сильно увеличивают содержание растворенного кислорода. Суточные колебания особенно велики в солнечные летние периоды. Повышение pH уменьшает, а увеличение содержания кислорода усиливает агрессивность морской воды. В. Машовец

18297. Щелочная коррозия варочных котлов. Уэджериф (Alkaline digester corrosion. Wegerif J. H.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 7, 69—70 (англ.)

Обзор по вопросам коррозии варочных котлов и методам защиты от нее. А. Мамет

18298. Материалы и проблемы коррозии в целлюлозной и бумажной промышленности Канады. Лоулес, Суинтон (Material and corrosion problems encountered in the Canadian pulp and paper industry. Lowles G. A., Swinton J. K.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 10, 162—166 (англ.)

Описаны составы и механич. свойства сплавов, применяемых в целлюлозной и бумажной пром-сти Канады. При щел. варке для обкладки варочных котлов (ВК) применяют сплав Инконель. Один из пяти методов обкладки ВК заключается в нанесении плакирующего слоя на металл в условиях высокого вакуума. Промежуточным слоем является Cu-сплав. Прочность сцепления плакирующего слоя со сталью > 35 *кг/мм*². По другому способу приваривание плакирующего слоя полосы холоднокатаного сплава Инконель размером ~ 380 × 127 × 3 *мм* осуществляется прутком № 142 диам. 3 *мм* из сплава Инконель или электродами из сплава Инко «А». Непроницаемость сварного шва проверяется при помощи красителя «Uranine WSS». Поступающий под давлением в ВК пар выходит из щелей вместе с красителем, окрашивающим эти участки в цвет шартреза. Высоким сопротивлением коррозии в условиях кислой варки обладает сталь SS — 316 E. L. C., содержащая (в %): Cr 16; Mo 2; Ni 10; Si 1; Mn 2. Коррозионные испытания в отбеленной сульфитной массе при pH, равном 1,5, показали, что сталь 316 по своей коррозионной стойкости превосходит монель-металл и сплав Инконель. Нержавеющая сталь в контакте с монель-металлом не подвержена усиленной коррозии, но разрушается в контакте с бронзой. При щел. варке насосы для перекачивания массы изготовляют из нержавеющей стали и сплава Нирезист. Напорные ящики в бумагоделательной машине покрывают Cu или нержавеющей сталью, или же изготовляют из керамики, дерева, углеродистой стали, плакированной нержавеющей сталью. Чугун со сфероидальным графитом, известный под названием Nodular, может быть использован для изготовления трубопроводов для SO_2 при 760—870°. Е. Зарецкий

18299. Коррозия металлов, применяемых в строительстве. Коррозия металлов при контакте с цементом. Холстед (Corrosion of metals in buildings. The corrosion of metals in contact with concrete. Halstead Philip E.), Chemistry and Industry, 1957, № 34, 1132—1137 (англ.)

Обзор работ, посвященных вопросам коррозии Fe, Cu, Al, Pb и Zn при контакте с цементом. Библ. 75 назв. В. Левинсон

18300. Защита стволов железобетонных дымовых и вентиляционных труб от воздействия агрессивных газов. Чернов А. В., Строит. пром-сть, 1957, № 7, 26—32

Приводятся данные о поведении дымовых и вентиляционных труб (Т), защищенных различными неметаллич. покрытиями (НП) и футеровками (Ф). Указывается, что наибольшей агрессивностью обладает туман конденсата с растворенными в нем газами. Отмечается ненадежность НП или кислотоупорной Ф, непосредственно прилегающих к стволу Т. Вследствие колебаний гибкого ствола Т в НП или Ф образуются волосяные трещины, через которые конденсат проникает к бетону и разрушает его. Заливка пространства между Ф из кислотоупорного кирпича и железобетонным стволом Т битумом не дала положительных

результатов. Описываются и приводятся схемы применяемых в Германии конструкций «труба в трубе» с использованием внутренних тонкостенных Т из Z-кирпича, способного противостоять сжимающим и растягивающим усилиям. При разработке конструкций Т необходимо учитывать возможность осмотра их. Для этого в пространстве между наружной и внутренней Т должны быть предусмотрены лестницы и смотровые площадки. Приводятся схемы железобетонной Т с внутренней вытяжкой Т, изготовленной или из обычного кислотоупорного кирпича, или из стали. Последняя оказалась стойкой после полуторагодовой эксплуатации на сернокислотном з-де при т-ре отходящих газов 40—50°. Даются рекомендации по защите от коррозии железобетонных Т при низкой т-ре отводимых газов, при т-ре 100—150° и выше.

Ф. Сломянская

18301. **Термическая стойкость и коррозионная активность нитрит-нитратного солевого состава при температурах выше 500° С. Толстая М. А., Кайрис Е. И., Фомин В. М.**, Теплоэнергетика, 1957, № 7, 60—64

Приводятся данные исследований термич. стойкости нитрит-нитратной солевой смеси состава (в %): $NaNO_2$ 40, KNO_3 53 и $NaNO_3$ 7 (I) — и определения скорости коррозии (СК) этой смеси в контакте с трубами из стали марок Х18Н8Т, 15ХМ и стали 20. Термич. стойкость I уменьшается с повышением т-ры расплава, при 450° разложение I очень незначительно, при 550° значительное вначале, затем быстро падает с увеличением продолжительности испытания. При контакте I (540—550°) со сталью Х18Н8Т последняя не корродирует, изменений поверхности и структуры не обнаружено. На стали 15ХМ образуется черная пленка, коррозия распространяется неравномерно, СК 0,16 *г/м² час*. Поверхность стали 20 значительно обезуглероживается, под обезуглероженным слоем находится слой металла с повышенным содержанием С, СК 0,3 *г/м² час*. Отмечается, что сталь 20 не обладает коррозионной стойкостью при т-ре > 525° вследствие р-ции поверхности металла с дымовыми газами. В случае термич. разложения I кол-во нитритов в нем уменьшается, а кол-во нитратов увеличивается. При взаимодействии I (550°) со сталью Х18Н8Т состав I не меняется, а при взаимодействии с 15ХН и сталью 20 состав I значительно изменяется.

Ф. Сломянская

18302. **Коррозия алюминия. Ренман** (När, var och hur korroderar aluminium? Renman Göte), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 30, 665—671 (шведск.)

Рассмотрены виды коррозии Al в различных случаях его применения, напр. в покрытиях крыш и фасадов домов, в трубопроводах, сосудах и т. д. В частности, рассматривается поведение Al во влажном воздухе и воде. Библ. 15 назв.

М. Голомбик

18303. **Коррозия алюминия в воде. Часть 1. Поведение сплава 1100. Дрейли, Ратер** (Aqueous corrosion of aluminum. Part 1. Behavior of 1100 alloy. Draley J. E., Ruther W. E.), Corrosion, 1956, 12, № 9, 31—48 (англ.)

Изучение скорости коррозии (СК) Al-сплава 1100 состава (в %): Fe 0,52, Si 0,13, Cu 0,12 и Ti 0,01 — при различных т-рах и рН воды и при повышенных давлениях показало, что в почти чистой воде СК возрастает с повышением т-ры. После окончания индукционного периода СК понижается и далее сохраняет постоянное значение. В зависимости от т-ры воды СК изменялась от ≈0,02 до 2,5 *мг/дм²* в день. При т-ре воды > 200° возникла межкристаллитная коррозия. В интервале 70—95°, а также при 300° миним. СК наблюдалась при рН, соответственно равном 6,5 и 3. В слабо щел. р-рах СК была выше, чем в нейтр., независимо от т-ры р-ра. При 100° различие в СК для непроточных вод в зависимости от рН проявлялось в небольшой степени, но быстро возрастало при повышении т-ры до 200°. При 200° и рН 3,6 СК в р-ре, содержащем метасиликат натрия, невелика. Тормозящее действие добавки $K_2Cr_2O_7$ проявлялось при рН 6,1 и 8,4. В присутствии Cl-ионов наблюдалось небольшое увеличение СК и возникновение точечной коррозии. Контакт сплава 1100 с такими более электроположительными материалами, как графит, Zr или нержавеющая сталь типа 18/8, в течение 39 дней не приводил к усилению коррозии в дистил. воде при 200°. При 300° в результате анодной поляризации, длившейся 4 часа, сплав 1100 не подвергся коррозии, а без контакта почти полностью разрушился.

Е. Зарецкий

18304. **Поведение алюминиевого сплава алкен 65S-T6 при контакте его с различными сортами дерева и морской водой. Райт, Годард, Дженкс** (The performance of Alcan 65S-T6 aluminum alloy embedded in certain woods under marine conditions. Wright T. E., Godard H. P., Jenks I. H.), Corrosion, 1957, 13, № 7, 77—83 (англ.)

Проведены лабор. и полевые испытания сплава 65S-T6 состава (в %): Cu 0,23—0,36, Fe 0,34—0,40, Mg 0,94—1,06, Si 0,49—0,64, Ti 0,01—0,05, Cr 0,13—0,24, а также для сравнения сплава 24S-T3: Cu 4,52—4,64, Fe 0,27—0,34, Mg 1,44—1,52, Mn 0,63,—0,64, Si 0,20—0,25, Ti 0,01%, в условиях контакта с различными сортами дерева и морской водой. Испытания проводились путем погружения образцов в водн. вытяжки древесных опилок (рН махогани 4,8, хвойных пород 3,1, вяза 8,8, смолистого дерева 4,3), в увлажненные опилки и в морскую воду. Наиболее агрессивной по отношению к Al оказалась древесина хвойных пород, а наименее агрессивной — древесина вяза; промежуточное положение занимает красное дерево (махогани). При покрытии Al грунтовочной краской, содержащей хромат цинка, коррозия была весьма слабой, даже при контакте с наиболее агрессивной древесиной и длительном погружении (3 года) в морскую воду. Срок службы таких болтов приблизительно 10 лет. Коррозионная стойкость сплава Алкен 65S-T6 значительно выше сплава 24S-T3 при одинаковых условиях испытаний (в зависимости от длительности) — в 2—4 раза. Анодная обработка увеличивает стойкость обоих сплавов в 2—5 раз (при длительных испытаниях), особенно с последующей грунтовкой хроматом цинка. Полезным оказалось также применение уплотнительных древесных клиньев. Из испытанных окрасок наиболее эффективной оказалась система, состоящая из уплотнителя, изоляционного (барьерного) слоя и краски, содержащей Cu и предотвращающей обрастание.

А. Мамет

18305. **Олово как материал для защитных покрытий. Бьянки** (Lo stagno come materiale di protezione. Bianchi G.), Metallurgia ital., 1954, 46, № 4, 141—149 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

18306. **Коррозия олова в анаэробных фруктовых сиропах и антоциановых растворах. Солт, Thomas J. G. N. Rept. Brit. Iron and Steel Res.** syrups and anthocyanin solutions. Salt F. W., Thomas J. G. N. Rept. Brit. Iron and Steel Res. Assoc., 1954, № NWC-35, 8 pp., ill.) (англ.)

Обсуждаются вопросы растворения Sn в анаэробных сиропах желтой сливы (I), сливы «Виктория» (II), малины (III) и в индивидуальных фруктовых р-рах, содержащих лимонную и яблочную к-ты, а также рассматривается влияние антоцианинов на этот процесс. Если расположить в ряд эти сиропы, то наименьшее растворение Sn порисходит в I (~ 24 *мг* Sn в 1 *л* р-ра); в II и III растворение усиливается (до 33 *мг/л* в II и до 120 *мг/л* в III), что объясняется наличием

в окрашивающих сиропы в-вах антоцианина — хризантемина (IV), играющего в кислой анаэробной среде роль катодного деполяризатора; IV при этом восстанавливается в хромен. Более интенсивная коррозия в III по сравнению с II объясняется присутствием в этом соке еще одного деполяризатора, предположительно, цианина. Библ. 12 назв. М. Голомбик

18307. Коррозионные свойства марганцевой латуни типа ММ47 с низким содержанием меди. Часть I. Романский, Былончик (Własności korozyjne niskomiedziowego mosiadzu manganowego typu MM47. Część I. Romański Jerzy, Białończyk Maria), Prace Inst. odlewn., 1956 (1957), 6, № 4, 15—24 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Испытания на коррозию, проведенные в 1953—1955 гг. в ПНР, сплава ММ47 (I) состава (в %): Cu 47—49, Mn 2—2,5, Pb 2—4, Fe 0,3—1, Zn < 46 — и испытания для сравнения ряда латуней и бронз в р-ре 5%-ного $CuCl_2$ + 5% HCl (к-та) показали, что I больше других марок латуни подвергается обесцинкованию. В 5%-ной HCl (к-та), 3%-ном NH_4Cl и 15%-ном NaOH и в дистил. H_2O I ведет себя так же, как и другие исследованные сплавы Cu, а в 3%-ном р-ре Na_2CO_3, 3%-ном р-ре NaCl и 5%-ной H_3PO_4 — лишь немного хуже. Особенно стойким I оказался в 5%-ной HCl (к-та). В 5%-ной $C_2H_2O_4$ у всех сплавов, в том числе и у I, наблюдается замедление коррозии благодаря образованию поверхностных защитных слоев нерастворимых оксалатов. Испытания также показали, что алюминиевая бронза (с 9,64% Al) имеет склонность к избирательной коррозии в 5%-ном р-ре $CuCl_2$ + 5% HCl (к-та); корродирует богатый Al эвтектоид $\alpha + \gamma_2$, в то время как более бедная Al-фаза α остается нетронутой. Предлагается назвать это явление аналогично обесцинкованию «обезалюминивание». В. Левинсон

18308. Коррозия титана в расплавленном цинке. Руттевит, Эйхмейер (Der Angriff von flüssigem Zink auf Titan. Ruttewit K., Eichmeyer E.), Metall, 1957, 11, № 8, 659—662 (нем.)

Исследованиями по определению коррозионной стойкости цилиндрич. образцов и листового Ti установлено, что расплавленный Zn уже при 425° вызывает значительную скорость коррозии Ti. При взаимодействии этих металлов не происходит образования защитных пленок. С повышением т-ры расплавленного Zn скорость коррозии Ti возрастает. Ф. Сломянская

18309. Коррозия латунных конденсаторных трубок под действием охлаждающей воды особого химического состава. Шплитгербер (Korrosionen an Messingkondensatorrohren durch Kühlwässer mit auffallender chemischer Zusammensetzung. Splittgerber A.), Maschinenschaden, 1957, 30, № 7-8, 121—124 (нем.)

Описан случай обесцинковывания и растрескивания трубок маслоохладителя, изготовленных из латуни (72,4% Cu, 0,19% Sn и 0,08% Fe + Al), вследствие высокой минерализации охлаждающей воды (сухой остаток 2184 *мг/л*, в том числе Cl 440 *мг/л*, SO_3 800 *мг/л*, MgO 94 *мг/л*; общая жесткость 18,4 *мг-экв/л*, карбонатная жесткость 0,36 *мг-экв/л*, pH 6,99). Коррозии способствовал нагрев воды до 80°; растрескивание вызвано наличием внутренних напряжений в металле. Рекомендовано применение трубок из латуни, содержащей 76% Cu, легированной Al и присадкой 0,04% As. В другом случае имели место обесцинкование и местная коррозия конденсаторных трубок, изготовленных из латуни с 63% Cu (0,2% Fe + Al). Причиной коррозии являлся следующий состав охлаждающей воды (в *мг/л*): сухой остаток 231, в том числе Cl 11,6, SO_3 7,0; карбонатная жесткость 2,0 *мг-экв/л*, общая 3,1 *мг-экв/л*. Трубки из адмиралтейской (70/29/1) или Al-латуни (76/22/2) значительно более устойчивы в данных условиях. А. Манн

18310. Коррозия стали в бромистом метилене. Казимов А. М., Мэ'рузэлэр. АзэрбССР Элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 8, 865—867 (рез. азерб.)

Испытания нержавеющей стали марок Х-13, Х-17 и Х-18 Н-9 в бромистом метилене показали, что стойкость стали этих марок несколько меньше, чем нелегированной. Скорость коррозии в неочищ. бромистом метилене несколько выше, чем в очищ. По шкале коррозионной стойкости эти стали находятся между вполне стойкими и удовлетворительно стойкими материалами. Т. Фабрикант

18311. Водная коррозия в пищевой промышленности. Лефевр (Les corrosions dues à l'eau dans les industries alimentaires. Lefebvre P. H.) Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 36, 129—134 (франц.)

В пищевой пром-сти вода, применяемая для производственных целей, часто служит причиной коррозии (К) аппаратуры и порчи продуктов. Защита от К усложняется тем обстоятельством, что пищевые продукты не должны загрязняться солями Fe, Cu, Zn, Pb и т. п., и вода не должна иметь привкуса, запаха и должна быть нетоксичной. Разобраны спец. случаи К автоклавов в молочной и консервной пром-сти, вызываемой водой, загрязненной кислыми продуктами, солевая К нержавеющих сталей под действием горячих консервных соусов с 1,5—2% поваренной соли и К луженых аппаратов под действием щелочей при стерилизации. Т. Шалаева

18312. Коррозия в тропиках. Раджагопалан (Tropical corrosion. Rajagopalan K. S.), Bull. India Sec. Electrochem. Soc., 1957, 6, № 2, 29—32, 37 (англ.)

Отмечается, что коррозия (К) металлов в тропиках протекает значительно интенсивнее, чем в умеренном климате, вследствие высокой влажности и повышенной т-ры. В атмосфере, загрязненной промышленными газами, К Cu начинается только при относительной влажности 65%, а потускнение Ni при 76% влажности. Другим фактором, способствующим ускорению К металлов, является наличие SO_2. В закрытых помещениях конц-ия SO_2 в воздухе меньше и соответственно меньше и интенсивность К. Изучение поведения некоторых металлов и сплавов в различных районах Нигерии показало, что скорость К меняется в зависимости от близости моря. В местах, удаленных от моря, К Fe и Zn достигает максимума через 6 месяцев, после чего почти совершенно прекращается. Взвешенные в воздухе частицы также способствуют ускорению К. Наиболее сильно подвержены К в тропиках Fe, Zn и Cd. Сталь без защитных покрытий применять не рекомендуется, а для повышения стойкости Zn- и Cd-покрытий рекомендуется применять пассивирование и последующее лакирование. Более стойкие в тропиках Ni- и Cr-покрытия, а также Al и его сплавы. Эффективность Al и его сплавов повышается, если их анодировать. Стойкость Sn- и Pb-покрытий также заметно повышается при пассивировании. Е. Ляхович

18313. Опыт Чехословацкой промышленности в защите оборудования, экспортируемого в страны с тропическим климатом. Рябченков А. В., Никифорова В. М., Незванова Н. В., Самуйленкова В. Д., Металловедение и обработка металлов, 1957, № 6, 59—63

В отличие от существующего в СССР деления коррозионных условий работы деталей машин и конструкций на 3 группы (легкие, средние и жесткие) в Чехословакии установлены 4 группы: 1) самые легкие — закрытые сухие помещения, 2) легкие — пом

щения с периодич. воздействием атмосферных условий, 3) средние — с воздействием атмосферных условий, 4) тяжелые — промышленные атмосферы приморских районов. Условия работы оборудования в странах с тропич. климатом относят к 4-й группе. Применяемые материалы и технология окраски оборудования, поставляемого Чехословакией в страны с тропич. климатом, не отличаются от металлов и технологии, принятых при окрашивании оборудования, поставляемого в страны с умеренным климатом. Для работы в тропиках рекомендуются следующие виды гальванич. покрытий: трехслойное Cu-Ni-Cr-покрытие с общей толщиной слоя 30—45 μ; кадмирование 8—15 μ с обязательным хроматированием; цинкование 8—35 μ с обязательным хроматированием. Для консервации применяется вазелин с добавками ланолина и стеарата Al. В период хранения и консервации для защиты черных металлов от коррозии применяется летучий замедлитель коррозии — дициклогексаминонитрит. Е. Ляхович

18314. Атмосферная коррозия в Новой Зеландии. Маршалл (Corrosion in New Zealand. Marshall T.), N. Z. Engng, 1956, 11, № 11, 368—371 (англ.)

Рассматриваются способы защиты от атмосферной коррозии (К) мостов, транспортных сооружений и т. п. конструкций в Новой Зеландии. Наиболее часто применяются различные системы окраски, а также оцинковка, главным образом горячая. Применяют также низколегированную сталь с Cu и P. Из-за низкой карбонатной жесткости воды применение катодной защиты сложно и дорого. Для распределительных систем в домах возможно применение пластмассовых и Cu-труб. Часто встречается сезонное растрескивание латуни и других Cu-сплавов. H_2S в условиях теплого климата вызывает потускнение Ag- и Cu-сплавов, в частности на контактах телефонных линий. Возможна замена этих сплавов покрытиями из Ni, Sn или использованием Al-проводов. Al содержит обычно 1,25% Mn. В самолетостроении применяют дуралюмин. При содержании в воде $CO_2 > 0{,}0002\%$ имеет место точечная К оборудования из Cu. Имеет место и обесцинкование латуни. С ним можно бороться путем замены сплавов Cu-Zn на Cu-Sn. К Cu в морской воде заметно увеличивается при скорости движения воды > 1,5 *м/сек.* К кабелей блуждающими токами сильно уменьшилась после применения полиэтиленовой оболочки. Для защиты от К при хранении применяются временные защитные покрытия и летучие замедлители К. В. Притула

18315. Явления, наблюдаемые при травлении металла. Нисияма, Ока (検鏡腐食に際して注意すべき一現象. 西山善次, 岡宗雄), 金屬物理 Киндзоку буцури, Metal Phys., 1957, 3, № 1, 39 (японск.)

18316. Защита металлов от коррозии и отделочные покрытия. Богорад И. Я., Искра Е. В., Сб. информ. статей для судостроителей. Л., Судпромгиз, 1957, 199—230

Обзор. Проводится описание некоторых (экспонируемых на Всесоюзной промышленной выставке) материалов и приборов, применяемых в технологии защиты металлов от коррозии. Рассмотрены: 1) новые лакокрасочные материалы и указано на целесообразность их применения в судостроительной пром-сти; 2) некоторые новые технологич. методы (механич. шлифование заготовок с помощью бесконечной гибкой абразивной ленты, толстослойное анодное оксидирование (толщина пленки 60—100 μ), анодное оксидирование электрополированного Al с последующим адсорбционным окрашиванием, фосфатно-оксидная обработка Al); 3) приборы и устройства для автоматич. регулирования производственных процессов. В. Левинсон

18317. Защита резьбовых деталей путем электроосаждения. Оллард (The protection of threaded parts by electroplating. Ollard E. A.), Corros. Prevent. and Control. 1957, 4, № 8, 41—44 (англ.)

Рассматривается способ подготовки и нанесения покрытий на поверхность резьбовых деталей и методы контроля качества покрытий. З. Соловьева

18318. Гальваническая обработка стальных пружин. Вирбилис (Galwaniczna obróbka sprężyn stalowych. Wirbilis Stanisław), Mechanik, 1957, 30, № 7, 291—293 (польск.)

Наводороживание стальных пружин, возникающее в процессе хим. или электрохим. подготовки и обработки их, вызывает заметное снижение их механич. свойств. Приведен ряд практич. рекомендаций по избежанию наводороживания: хим. обезжиривание, замена травления пескоструйной обработкой, сокращение времени декапирования, применение кислых ванн для покрытий вместо цианистых и т. д. В. Левинсон

18319. Покрытие и отделка самолетов. Сантьяго (Aircraft plating and finishing at HAL. Santiago A. S.), Indian Skyways, 1956, 10, № 8, 41, 43 (англ.)

Обзор по вопросам гальванич. покрытий и близких им процессов, применяемых в самолетостроении, в соответствии со спецификациями, принятыми в Индии. Описаны следующие виды обработки поверхности: анодная — в хромовой и серной к-тах, кадмирование, хромирование и меднение. Наряду с основным назначением покрытий — предохранением от коррозии, ставится также задача получения гладкой, твердой и износостойкой поверхности. М. Голомбик

18320. Защита резьбы от коррозии. Кличе (Korrosionsschutz für Gewinde. Klitsche), Dtsch. Elektrotechn., 1957, 11, № 7, Elektrofertigung, 55 (нем.)

Рассматриваются вопросы применения лакокрасочных и гальванич. покрытий, а также хим. и электрохим. обработки поверхности резьбы для защиты от атмосферной коррозии. Приводятся данные и рекомендации по толщине покрытий для внутренней и наружной резьбы. Ф. Смолянская

18321. Изучение комбинированных гальванических Cd-Sn и Zn-Sn покрытий. Коэн (A study of cadmium-tin and zinc-tin alloy electrodeposits. Cohen Bennie), Plating, 1957, 44, № 9, 963—968 (англ.)

Изучены свойства совместно осажденных слоев Cd-Sn и Zn-Sn для нахождения наиболее коррозионностойких покрытий в авиационной пром-сти. Изучены составы и режимы ванн, при которых получаются хорошие осадки (в %): для Cd-Sn — 73 Cd и 27 Sn, для Zn-Sn — 62 Zn и 38 Sn. Полученные осадки испытывались на коррозионную стойкость в спец. камерах в различных средах: в атмосфере распыленного 20%-ного р-ра соли при 33 и 36°, влажного воздуха, в синтетич. маслах, органич. к-тах, нефтях, а также проводились испытания при низкой т-ре. Во всех случаях наилучший результат показали осадки Cd-Sn. Ф. С.

18322. Свойства поверхности стали влияют на внутреннюю коррозию луженых контейнеров. Уилли, Крикл, Хартуэлл (Steel surface properties affect internal corrosion performance of tin plate containers. Willey A. R., Krickl J. L., Hartwell R. R.), Corrosion, 1956, 12, № 9, 23—30 (англ.)

Изучение влияния состояния поверхности стали (С) на защитное действие Sn-покрытия показало, что растворение поверхностного слоя путем травления в HCl (к-та) приводило к повышению сопротивления коррозии С. Дальнейшие опыты показали, что скорость коррозии (СК) образцов С, медленно корродировавших в контакте с Sn, в 6 н. HCl при 90° протекает с постоянной скоростью. В случае пониженной сопротивляе-

мости Sn в контакте со С СК в HCl приобретала постоянное значение лишь после окончания инкубационного периода. Промежуток времени, получавшийся при экстраполяции прямолинейного участка кривой до пересечения с осью времени, названный «травильным периодом» (ТП), служил критерием СК С. Нагрев С в течение нескольких минут при т-ре > 1200° позволял в ряде случаев устранить ТП и повысить коррозионную стойкость С. Е. Зарецкий

18323. Горячее цинкование решеток тройного кручения. Лепаж (Galvanisation de treillages a triple torsion. Lepage Chr. C.), Zinc, cadm. et alliages, 1957, № 10, 11-12 (франц.)

Описана технология процесса горячего цинкования металлич. решетки тройного кручения. З. Соловьева

18324. Химическая защита поверхности легких металлов. Поллак (Der chemische Oberflächenschutz von Leichtmetallen. Pollack A.), Metall, 1957, 11, № 9, 754—756 (нем.)

Обзор способов хим. обработки поверхности Al и Mg с целью получения защитных пленок (окисные, солевые, гидроокисные), повышающих коррозионную стойкость и адгезию лакокрасочных покрытий. Библ. 17 назв. П. Щиголев

18325. Образование дефектов при горячей оцинковке. Баблик, Гёцель, Нелль (Zum «Abreißen» der Feuerverzinkung. Bablik H., Gützl F., Nell E.), Metall, 1957, 11, № 8, 649—651 (нем.)

Возникновение темных, матовых пятен на поверхности горячего Zn-покрытия (П) известно под названием «обрыв» (О). В этих местах слой чистого Zn или очень тонок, или П состоит только из сплава Fe-Zn. Основными факторами, обусловливающими образование О, являются не только толщина и структура пленки на поверхности покрываемого металла, но и скорость роста толщины П: для нормальных П эта скорость определяется как корень квадратный от времени нанесения П; для П, имеющих О, отмечается линейная зависимость роста толщины П от продолжительности нанесения их. Указывается, что по внешнему виду пятна О похожи на пятна, получаемые на П, нанесенных из ванн с чрезмерно высокой т-рой. Приводятся данные по толщине покрытий с О, полученных в ваннах с т-рой 430, 440 и 457°, а также по содержанию Fe в П. Отмечается, что различный характер роста толщины нормального П и П с О вызывается повышенной реакционной способностью отдельных участков поверхности покрываемого изделия и образованием очень тонкой пленки чистого Zn, вследствие чего понижается возможность торможения дальнейших р-ций. Отмечается влияние подготовки поверхности, в частности травления, на образование О. Введение в ванну горячей оцинковки 0,06% Al устраняет возникновение О в П. Ф. Сломянская

18326. Промышленные никелевые покрытия химическим восстановлением в присутствии катализаторов. Гутцейт (Industrial nickel coating by chemical catalytic reduction. Gutzeit Gregoire), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 383—415. Discuss., 416—423 (англ.)

Описана технология получения осадков с высоким содержанием Ni (90—92%) и малым P (8—10%) на металлах и неметаллах методом каталитич. восстановления. Такие осадки однородны, химически стойки и тверды. Основной р-цией при каталитич. восстановлении является медленное восстановление Ni^{2+} адсорбированным атомарным H_2, который получается при дегидрогенизации $H_2PO_2^-$, окисляющегося до HPO_3^-. Р-ры для получения осадков неустойчивы. Изучены условия повышения скорости осаждения Ni и предотвращения разложения ванны. Метод нашел применение на з-дах США, Англии и др. Такие осадки обладают особыми свойствами. Ф. Сабиров

18327. Обработка поверхности алюминия составом иридант № 14. Папсдорф (Oberflächenbehandlung von Aluminium mit «Iridite № 14». Papsdorf W.), Aluminium (DFR), 1956, 32, № 3, 139—142 (нем.)

Рассматривается хим. оксидирование (О) Al составом иридант № 14 (I). Проводится О в р-ре, содержащем CrO_3, а также кремне- и борфториды. Толщина покрытия (П), состоящего из сложных соединений Cr, ~0,25—0,5 μ. Отмечается, что П не влияет на предел усталости высокопрочных сплавов. При продолжительности О свыше 30 сек. цвет П меняется от желтого до коричневого. Предварительно Al-детали обезжиривают обычным способом. Ванна для О содержит I 22,5 *г/л*. Процесс О ведется в течение 10 сек.— 5 мин. при pH 1,5—1,7 и т-ре р-ра 24—27°. При струйном О р-ре содержит I 11,25 *г/л*. pH р-ра 1,9—2,0. Длительность О составом I 10—60 сек. Корпус ванны для О выполняют из нержавеющей стали 18/8, гуммированной стали или из пластмассы. По своей коррозионной стойкости П приближается к пленке, полученной анодированием Al в течение 20 мин. в H_2SO_4 или за 30 мин. в р-ре CrO_3. Оксидированная поверхность поддается сварке и обладает относительно высокой электропроводностью. К П хорошо пристают лаки и краски. I используется для защиты самолетов фирмы Lockheed. Е. Зарецкий

18328. Керамика и кислотостойкое покрытие. Вестер, Аггерюд (Grès cérame et revêtement antiacide. Wester Axel, Aggeryd Barbro), Papeterie, 1957, 79, № 7, 439, 441—443, 445—447 (франц.)

Сравнены свойства керамич. и угольных плиток. Разобраны различные варианты кислотостойких футеровок бетона керамич. и угольными плитками на фторосиликатном вяжущем, синтетич. смолах и пластичной фурановой замазке. Рассмотрены хим. и механич. свойства кислотоупорной керамики, условия ее применения для изготовления труб, резервуаров, насосов и др. хим. аппаратуры. Т. Шалаева

18329. Коррозионностойкие полы в гальванических цехах. Ролингс (Plating shop floors that resist corrosion. Rawlings E. G.), Industr. Finish. (Engl.), 1957, 9, № 109, 699—701 (англ.)

Полы в условиях работы гальванич. цехов должны быть стойкими к минер. к-там, щелочам, р-рам солей и др., а также обладать стойкостью к абразивным и ударным воздействиям и водонепроницаемостью. Для указанных условий обычно применяются футеровочные силикатные плитки на спец. цементах. При наличии HF силикатные плитки следует заменить угольными. Приводятся сравнительные свойства вяжущих, поскольку, в зависимости от природы агрессивной среды, применяется тот или иной цемент. Цементы на основе синтетич. смол состоят из 2 компонентов: р-ра (смолы) и порошкообразного наполнителя, в который добавлен ускоритель твердения. Оба компонента смешиваются непосредственно перед применением. Хорошая коррозионностойкая конструкция полов представляет собой 2-слойную систему: нижний подкладочный слой из асфальта, полиэтилена или поливинилхлорида, а верхний — силикатная плитка. Т. Фабрикант

18330. Коррозионностойкие полы. Части I, II. Эванс (Corrosion-resistant floors. Parts 1, 2. Evans V.), Corros. Technol., 1957, 4, № 3, 95—97; № 4, 120—124 (англ.)

I. Описана технология укладки коррозионностойких полов по бетонному или армированному бетонному нижнему основанию. Между полом и основанием прокладывается непроницаемая прослойка. При

укладке пола из плиток применяется подслой из другого материала. Укладка нижних полов должна производиться с учетом особенностей произ-ва, размещения трубопроводов, вибрации от машин и прочих факторов. Должны быть предусмотрены стоки для воды и дренажные устройства. Непроницаемый подслой, обеспечивающий защиту основания от проникновения коррозионных жидкостей в случае просачивания их через пол, может изготовляться из горячих битумных композиций, асфальтовых мастик, латекс-цементов, полиизобутилена, пластифицированного поливинилхлорида, политена и др. Прослоечный материал на основе каменноугольной смолы или битумов стоек к к-там и щелочам средних конц-ий, за исключением окислительных, но разрушается при действии масел, р-рителей и других органич. в-в. Полиизобутилен (I), пластифицированный поливинилхлорид (II) и политен (III) обладают значительной хим. стойкостью, особенно к сильным к-там, но I не стоек к р-рителям. Подслой из мастик накладывается в несколько слоев. I, II и III в виде листов свободно укладываются на нижний пол или приклеиваются к нему. В Англии III является основным синтетич. материалом, применяемым в качестве промежуточного слоя для коррозионностойких полов в виде листов толщиной 1,6 *мм*.

II. Помимо полов из плиток, полы могут быть изготовлены и монолитными из гидравлич., латексных и асфальтовых цементов. Из гидравлич. цементов в Англии применяется сульфатостойкий портланд-цемент. Широко применяются латекс-цементы на основе поливинилацетата, которые менее стойки к разб. щелочам, чем цементы из латексов натурального каучука, но обладают хорошей стойкостью к маслам, жирам и некоторым р-рителям. При укладке полов из кирпичей и плиток в качестве вяжущего применяются, кроме указанных цементов, также серные, битумные и на основе синтетич. смол. При воздействии на пол крепких к-т (облив, брызги) пол укладывается из кирпичей или плиток на силикатном цементе с битумным или политеновым подслоем. В условиях переменного воздействия крепких к-т, щелочей и органич. в-в рекомендуется применять фенольные или фурановые цементы. В присутствии HF лучшими являются угольные плитки на органич. вяжущем с углем или сульфатом бария в качестве наполнителя. При воздействии разб. к-т (HCl 10—25%-ной, H_2SO_4 5—20%-ной) рекомендуется применять силикатный цемент с расшивкой швов и заливкой их серным цементом. Т. Фабрикант

18331. К вопросу о физической коррозии строительных материалов. Минас А. И., КазССР Ғылым. Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 3, 13—39 (рез. каз.)

Под физ. коррозией подразумевают разрушение строительных материалов (бетон, строительные р-ры, кирпич, некоторые естественные каменные породы и др.) под влиянием возникновения давления (ВД) в порах. Рассматриваются основные причины, вызывающие ВД. Приведены данные по увеличению объема ряда солей, обусловленного присоединением ими кристаллизационной воды. Проведены исследования напряженного состояния участков строительных материалов при ВД. Показано, что наименьшим запасом прочности в указанном случае обладает оболочка вокруг пор в поверхностных слоях материалов, в особенности в углах и ребрах образцов и конструкций. На приближенной модели выведена зависимость возникающего при развитии физ. коррозии давления в открытых порах от закрытой пористости материала. Дан расчет, подтверждающий положительную роль закрытых пор в этом случае. Выведен показатель сопротивляемости минер. строительных материалов физ. коррозии. Названный показатель использован автором при решении нескольких вопросов, связанных с морозостойкостью бетона. Я. Матлис

18332. Защита конструкций от коррозии. Розен Б. Я., Шварц Л. М., Бетон и железобетон, 1957, № 7, 298

Рекомендуется защиту железобетонных конструкций, перекрытий, а также бетонных блоков и деталей проводить газопламенным напылением полиэтиленом при помощи покрытий 1—2 *мм*. См. также РЖХим, 1957, 53452. Ф. Сломянская

18333. Коррозия обычного и армированного бетона. Сринивасан, Венкатаратнам (Corrosion in plain and reinforced concrete. Srinivasan N. R., Venkataratnam S.), Chem. Age India, 1956, 7, № 3, 69—76 (англ.)

Рассматривается коррозия (К) бетона (Б) и арматуры, вызываемая агрессивными водами. Действие на Б мягкой воды, содержащей CO_2, приводит к выщелачиванию извести, выделяющейся при гидратации цемента. $Ca(OH)_2$ превращается в растворимый $Ca(HCO_3)_2$. В связи с этим возрастает пористость Б, что в свою очередь облегчает удаление извести. Cl, HCl (газ), окислы азота, H_2S, паровозные и сжиженные газы также вызывают К вследствие образования $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ или сульфатов. Цементы, содержащие пониженные кол-ва трехкальциевого алюмината, обладают меньшей склонностью к образованию «цементных бацилл». Опыты с применением радиоактивных изотопов S^{35} показали, что коэф. диффузии SO_3-ионов Na_2SO_4 для строительного р-ра состава 1 : 3, 1 : 2 и чистого цемента соответственно равны 30×10^{-10}, $1{,}2 \times 10^{-10}$ и 2×10^{-10} *см²/сек* в р-рах, конц-ии которых менялись в пределах 0,15—0,015 *M*. Для защиты от К, вызываемой глицерином, на поверхность емкостей наносят слой парафина или битума, или же поверхность флюатируют. Применение $CaCl_2$ с целью ускорения схватывания и твердения Б приводит к усилению К арматуры (А). Электрич. ток, проходящий через А, находящуюся в контакте с рельсами электрофицированных дорог, газо- или водопроводами, через которые протекает ток, может вызвать интенсивную К, если А работает в качестве анода. Предварительная пассивация А в р-рах солей Cr повышает ее сопротивление К. Е. Зарецкий

18334. Применение наполненных полиэфирных пластиков в химической промышленности. Гаккенбак, Эсти (Properties and performance of reinforced polyester plastics in the chemical industry. Gackenbach R. E., Estey D. G.), Corrosion, 1957, 13, № 8, 546t—552t (англ.)

Наполненные пластики во многих случаях превосходят коррозионную стойкость металлов. Полиэфирные смолы, наполненные стеклянным волокном, являются хорошим антикоррозионным конструкционным материалом. Некоторые из них могут обладать спец. свойствами: теплостойкостью, стойкостью к удару, огнестойкостью и др. Введение стеклянного волокна в полиэфирную смолу несколько снижает хим. стойкость композиции, но зато усиливает эластичность и стойкость к удару. Сопротивление изгибу (через несколько дней воздействия коррозионных сред при 100°) снижается примерно на 45%, но при дальнейшем воздействии более не изменяется. Стеклянное волокно не стойко к горячим кислым и щел. р-рам. Наполненные стеклянным волокном полиэфирные смолы применяются для конструирования аппаратов, трубопроводов и отдельных деталей. Из этого материала были изготовлены выпарные аппараты для

получения квасцов, трубы для туманообразной H_2SO_4 и влажного SO_2, трубопроводы, газоходы, лотки для сушки красок, пигментов, фармацевтич. препаратов с pH ниже 8, корыта под фильтр-прессы, рамы, бункеры, баки-хранилища для коррозионных р-ров и многие другие. Т. Фабрикант

18335. **Применение слоистых пластиков и анодированного алюминия для изготовления регулирующих вентилей.** Бакман (Phenolic laminate, anodized aluminum reduce cost of control valve. Bachman John D.), Mater. and Methods, 1957, 45, № 5, 165 (англ.)

18336. **Газоходы из пластиков для отвода коррозионных кислотных паров.** Кемпбелл (Plastic ductwork confines corrosive acid fumes at farnsteel metallurgical. Campbell W. M.), Plant Engng, 1957, 11, № 5, 116-117 (англ.)

В произ-ве Та на некоторых стадиях процесса, где происходит выделение паров HF и HCl (к-та), установлены газоходы из полиэфирных пластиков 2 типов: из полиэфирной смолы, смешанной с тканью из волокна «Дайнель» (эти трубы стойки к парам HF), и из полиэфирной смолы, смешанной со стеклянной тканью (такие трубы стойки к парам HCl). Трубы из полиэфирных пластиков не покрываются краской, кол-во фланцев сводится до минимума, они легки и требуют для установки только небольшие подвески или подпорки, их диам. 101,5—1067 *мм*, толщина стенок 3,18—4,80 *мм*, цилиндрич., прямоугольной и др. формы. Наращивание труб производят путем наматывания полос стеклянной ткани, пропитанной полиэфирной смолой, содержащей ускоритель твердения. Р-ция затвердевания продолжается ~ 20 мин., а полное отверждение — 3 часа. Вытяжной колпак из того же материала, высотой 10 *м*, был установлен над большим травильным чаном, применяемым при очистке листов и заготовок из Та и Мо. Для очистки применялись 50%-ная HF и 50%-ная HNO_3 в смеси или в отдельности, а также HCl (к-та) и H_2SO_4 при 77°. Т. Фабрикант

18337. **Защита от внешней коррозии стальных резервуаров.** Мазурк (Nalco's Catalyst Division launches program to combat external corrosion. Mazurk Martin), Plant, 1957, 15, № 5, 42-43 (англ.)

Обзор мероприятий по защите от атмосферной коррозии стальных резервуаров Национальной алюминиевой корпорации в Чикаго. А. Шаталов

18338. **Коррозионностойкие покрытия. Натуральный, хлорированный и синтетический каучуки.** Ролингс (Corrosion-resistant coatings. Natural, chlorinated and synthetic rubber. Rawlings E. C.), Corros. Technol., 1957, 4, № 8, 283—286 (англ.)

Покрытия из каучуков обладают хорошей коррозионной стойкостью к агрессивным жидкостям и газам, хорошей адгезией к стали, бетону, дереву и другим конструкционным материалам и дают прочную пленку. Пленка хлорированного каучука высыхает на воздухе без применения отверждающих в-в. Добавка пластификатора уменьшает хрупкость. Наилучшим пластификатором является хлорированный парафин. Нанесение производится распылением, кистью или погружением. Перед сдачей в эксплуатацию покрытия выдерживаются 2—3 дня. Неопреновый каучук применяется в смеси с сажей в р-ре ксилола конц-ией до 60%. Перед применением (не позднее чем за 8 час.) добавляется отверждающий агент. Покрытия обладают хим. стойкостью к маслу, а также теплостойкостью и стойкостью к абразивным воздействиям; применяются для защиты стальных конструкций, насосов, турбинок, трубопроводов для морской воды и пр. Покрытия из хлорсульфированного полиэтилена — хайпалона обладают хорошей эластичностью, стойкостью к озону и другим окислителям, напр. 30%-ной HNO_3. Отверждение производится при добавке отверждающего агента. Покрытия применяются для защиты стальной, резиновой, бетонной и деревянной поверхностей. Латексы тиоколовых каучуков применяются для покрытий в смеси с р-ром сополимера винилхлорида и винилацетата в кетоне. Тиокол улучшает эластичность и адгезию пленки. Эти покрытия стойки к нефтяному топливу и другим хим. в-вам. Жидкие полисульфидные каучуки можно также прибавлять к эпоксидным смолам для улучшения их эластичности и водостойкости. Т. Фабрикант

18339. **Защита подземных сооружений покрытиями из каменноугольной смолы.** Шайдлер (Coal tar coatings for protection of underground structures. Shideler Norman T.), Corrosion, 1957, 13, № 6, 50—54 (англ.)

Рассматриваются 2 вида покрытий из каменноугольной смолы, применяемые в горячем и холодном видах. Покрытия, наносимые в горячем виде, имеют т. размягч. 88—115° в зависимости от свойств применяемой смолы и различаются на: эмали с узким пределом т-ры, пригодные для применения в пределах т-р от −1° до +50° и на эмали со средним пределом т-р, пригодные для т-р от −32° до +60°; на покрытия, применяемые в широком пределе т-р от −30° до +70°; на горячие эмали, применяемые для защиты труб с т. размягч. +116°. Покрытия, наносимые в холодном виде, как правило, не применяются для защиты подземных сооружений. Для защиты труб лучше всего применять покрытия в сочетании с последующим обертыванием их двойным слоем сетки из стеклянного волокна, пропитанной каменноугольной смолой. Поверх сетки производится обмазка каменноугольной смолой. Все покрытие достигает толщины 0,63—0,76 мм. Применение катодной защиты в сочетании с покрытием из каменноугольной смолы обеспечивает более длительную и экономную защиту. Т. Фабрикант

18340. **Применение искусственного угля и графита в химической промышленности.** Клема (Die Verwendung von Hartbrandkohle und Graphit in der chemischen Industrie. Klema Friedrich), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 9, 237—241 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описание технологии получения углеграфитовых материалов, обладающих хим. стойкостью к большинству агрессивных сред и применяемых для внутренней футеровки аппаратов, изготовления холодильников и теплообменников, центробежных насосов для перекачки сильно корродирующих жидкостей, труб, вентилей, кранов, фильтров, лаб. посуды, электротехнич. аппаратуры. Приведены физ.-хим. и технич. свойства этих материалов. Н. Кельцев

18341. **Изучение ингибиторных свойств некоторых промышленных присадок.** Титова И. Е., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 576—581

Изучалось влияние тормозящих свойств присадки «КС» (сульфированные отходы скотобоен), присадки Лузиной («торф», «сапропель», «дробина») на скорость коррозии Fe в HCl (к-те) и H_2SO_4, Al в HCl (к-та) и р-рах щелочи. Показано, что эти присадки более эффективны в H_2SO_4, чем в HCl. Действие их состоит в торможении катодного и анодного процессов. «Сапропель» и «дробина» значительно тормозят растворение Al в щел. р-ре, «КС» ускоряет его. Присадка «ЧМ» (из отходов нефтяной пром-сти) обладает в HCl небольшим тормозящим действием при конц-ии 0,25%. Исследуемая присадка «ЧМ» — маслянистая жидкость, *d* 1,062 *г/см*³ с содержанием N 6,71%. Перегонка с водяным паром позволила разделить в-во на 2 фракции. Летучая часть — «желтое масло» в кол-ве 50% от взятой навески содержит фенол и нафталин,

что снижает растворимость присадки в к-тах. Установлено, что тормозящее действие «ЧМ» связано с наличием в ней азотсодержащих в-в, которые в 10 раз более эффективны, чем сама присадка «ЧМ».
Н. Михайлов

18342. Силикагель как средство защиты товаров от коррозии в условиях упаковки и хранения. Аппель (Kieselgel als Korrosionsschutzmittel für verpackte und zu lagernde Güter. Angaben über seinen Einsatz in der Praxis. Appel Hermann), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 9, 478—480 (нем.)

Рассматриваются свойства силикагеля как поглотителя водяных паров, применяемого при упаковке и хранении товаров. Кол-во силикагеля «G» в *г*, необходимое для поддержания относительной влажности в условиях тропич. или умеренного климата ниже 40%, определяется ф-лой: $G = O \times E \times M \times W$, где O — поверхность упаковки в *м*², E — фактор чувствительности товара, M — продолжительность защиты в месяцах, W — фактор паропроницаемости упаковки, изменяющийся в зависимости от рода товара от 20 до 100. Приводятся примеры расчета потребного кол-ва силикагеля для различных условий перевозки изделий.
Е. Зарецкий

18343. Щелочно-хроматный и щелочно-фенольный режимы как способы защиты паровозных котлов от коррозии. Мамет А. П., Мовшиц Л. Е., Гришакова В. П., Сб. статей по энергетике. М., Металлургиздат, 1957, 230—245

Описан щелочно-хроматный режим (ЩХР) питания, обеспечивающий надежную защиту от коррозии паровозных котлов. После первой, продолжающейся 15—25 дней стадии, в течение которой в котловой воде поддерживается конц-ия хроматов 150—200 *мг/л* CrO_3, наступает период нормальной эксплуатации; в котловой воде поддерживается конц-ия CrO_3 30—50 *мг/л*. Необходимым условием предотвращения возникновения коррозии является поддержание щелочности воды на уровне 20 *мг-экв/л*. ЩХР позволяет снизить более чем вдвое расход металла на ремонт котлов и увеличить продолжительность межпромывочного пробега паровозов. Менее дефицитным и достаточно надежным является щелочно-фенольный режим (ЩФР), основанный на добавке в воду наряду со щелочью фенольной фракции (полупродукт, получаемый на коксохим. з-дах и содержащий ~ 65% C_6H_5OH) в кол-ве 40—50 *г* на 1 *т* воды; щелочность воды должна быть 20 *мг-экв/л*. В отличие от хромпика фенольная фракция может применяться и при питании паровозов жесткой водой. Образующаяся фенольная пленка менее прочна, чем хроматная, поэтому ЩФР не допускает перерывов в дозировке фенолов, в то время как при ЩХР можно на период до 2 месяцев прекращать подачу хромпика в воду. В. Левинсон

18344. Коррозия и катодная защита. Бизли, Олсон (Corrosion and cathodic protection. Beezley H. V., Olson G. R.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 6, D28—D34 (англ.)

Описаны случаи возникновения на подземных трубопроводах коррозионных элементов. Обычными способами защиты подземных труб от коррозии являются применение защитных покрытий, увеличение толщины стенки труб и катодная защита. Наиболее эффективной защитой является защитное покрытие и дополнение его катодной защитой. Критерием полной защиты автор считает потенциал труба — почва −0,80 *в* при сдвиге потенциала трубы на 0,30 *в* от первоначального. Приводятся теоретич. кривая распределения защитной плотности тока вдоль линии трубопровода и схемы систем катодной защиты с единичными и распределенными анодами. В случае применения гальванич. анодов наиболее часто для изготовления их используют Mg и Zn. При большой величине защитного тока и отсутствии источников питания вместо выпрямителей применяют генераторы с газомоторами. Генераторы с ветродвигателями применяются с известным успехом на коротких участках, требующих небольшого защитного тока и расположенных на местности с постоянными ветрами.
В. Притула

18345. Катодная защита в Израиле. Часть I. Спектор (Cathodic protection in Israel. Part 1. On the land. Spector D.), Corros. Technol., 1957, 4, № 8, 265—268 (англ.)

Отмечается, что в большинстве случаев ирригационные водопроводы в Израиле имеют плохое покрытие, а иногда и вовсе его не имеют, что и является причиной сквозного проржавления таких трубопроводов через 3—5 лет. Ежегодные убытки от коррозии составляют 2,25 млн. фунтов стерлингов. Приводится схема типичной ирригационной сети мелкого арендатора. Катодная защита была применена впервые в двух системах для защиты труб, находившихся 15—20 лет в эксплуатации, на которых часто возникали сквозные проржавления. Кол-во течей после этого резко уменьшилось, а через 6 месяцев совсем прекратилось. Катодная защита оказалась экономичной даже на линиях с сильно разрушенной изоляцией. Приводятся подробные данные о ряде систем катодной защиты сетей в почвах низкого сопротивления, при естественных потенциалах труба — почва от 0,23 до 0,72 *в*, при защитном токе 5—120 *а*, при средней стоимости защиты в 3,43% от стоимости самой сети. Успех катодной защиты позволил применить ее в одном случае на трубах, не имевших изоляции. При их длине в 4 *км*, площади поверхности 1410 *м*², сопротивлении почвы 700—1000 *ом см* и естественном потенциале труба — почва — 0,43—0,46 *в* для защиты потребовалось 10 *а* при стоимости ее в 5,65% от стоимости самой сети. Отсюда был сделан вывод, что общие соображения об экономичности совместного применения изоляционных материалов и катодной защиты ирригационной системы водопроводов Израиля не всегда обоснованы.
В. Притула

18346. Влияние железа, алюминия и кадмия на работу цинковых анодов. Рейкард, Леннокс (Shipboard evaluation of zinc galvanic anodes showing the effect of iron, aluminum and cadmium on anode performance. Reichard E. C., Lennox T. J. Jr), Corrosion, 1957, 13, № 6, 68—74 (англ.)

Приводятся результаты разработки новых Zn-анодов, способных к длительной работе в условиях катодной защиты судов. Zn с общепринятым в настоящее время предельным содержанием Fe в 0,0014% не дает оптимальных результатов работы. Лучшие результаты получаются при содержании Fe ~ 0,0002%. Однако примеси Al вместе с Cd допускают повышенное содержание Fe без ухудшения работы Zn-анодов. Так, в данных испытаниях содержание Fe было до 0,004%, но добавка 0,1% Al и 0,05% Cd дала хорошие результаты. Эффективность работы анодов > 90%. Улучшение работы Zn-анодов добавками Al и Cd не зависит от $D_а$ и т-ры электролита. Выход тока легированных анодов близок к выходу тока из Zn-анодов с содержанием Fe 0,0002%. Плотность выхода тока для Zn-анодов с миним. содержанием Fe при испытаниях на судах составляла 3720—9030 *ма/м*². Применение изолирующих асфальтовых покрытий на анодах увеличивало D более, чем в 2 раза. Zn с добавками Al и Cd не подвержен межкристаллитной коррозии. Состояние Zn-анодов при добавке в отдельности Al или Cd было менее эффективно в устранении вредного влияния Fe на низких D. Неблагоприят-

ные результаты получены при судовых испытаниях Zn-анодов с добавкой 1,0; 2,2 и 6,7% Al. В. Притула

18347. Влияние катодной защиты на окраску днищ судов. Хувен (Cathodic protection in relation to ships'bottom paints. Hoeven H. W. van der), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1957, 40, № 8, 667—683 (англ.)

Испытания действия тока катодной защиты на сохранность окраски днища судов, проведенные в гаванях Амстердама и Хук ван Холланда, показали, что хорошая окраска должна иметь высокое сопротивление, стойкость к действию щелочи и хорошую адгезию. Эпоксидная краска Эпикот 1001 при воздействии потенциала в −.500 *мв* за 40 дней не подвергается разрушению. Эффективна также система окраски на виниловой основе. Для качеств. окраски толщина ее должна быть в 3—5 раз больше шероховатости защищаемой поверхности. Для сохранения окраски от повреждения током на поверхность анодов частично наносят изоляцию или в защитную цепь включают дополнительное регулируемое сопротивление. Проведенные также в течение 11 месяцев испытания общепринятой системы окраски на битумной основе в гавани Амстердама (для поддержания защитного потенциала −1100 *мв* на испытывавшихся панелях нужна была D в 2—3 $ма/м^2$ вначале, через 34 дня эта величина должна возрасти до 5,5—7,5 $ма/м^2$, а через 11 месяцев до 10 $ма/м^2$) и 5-месячное испытание в гавани Хук ван Холланд битумных и виниловых покрытий толщиной 150—200 μ показали лучшие результаты для последних. В. Притула

18348. Катодная защита плавающих судов цинковыми анодами. Прейзер, Тайтелл (La protection cathodique d'un navire en service actif au moyen de plaques de zinc. Preiser S., Tytell B. H.), Zinc, cadm. et alliages, 1957, № 10, 30—32 (франц.)

Рассмотрено значение загрязнения Zn, применяемого для катодной защиты. Fe в Zn не должно быть > 0,0014%. Пробные испытания проводились на площади 250 $м^2$ корпуса и 5 $м^2$ винта из марганцовистой бронзы. Было установлено всего 30 пластин. Корпус около анодов покрывался пластмассой. Для измерения защитного потенциала применялся потенциометр-вольтметр и хлорсеребряный электрод. Критерием защиты был отрицательный потенциал 0,78 *в* относительно хлорсеребряного электрода. Плотность тока при защите корпуса была на корпусе 0,11 $ма/м^2$ и 2,5 $ма/м^2$ на винте. После работы в течение 15 месяцев судно было обследовано и было установлено, что металл был в прекрасном состоянии. В. Притула

18349. Теория и практика измерений потенциала при катодной защите. Хеселгрейв. Дискуссия (Theory and practice in potential measurements for cathodic protection. Heselgrave P. W. Discussion), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 7, 44—48, 52 (англ.)

Обсуждение доклада Хеселгрейва «Теория и практика измерений потенциала при катодной защите». В докладе указывалось, что для обеспечения максим. уменьшения коррозии для свинцовой оболочки кабеля необходим сдвиг потенциала в отрицательном направлении по крайней мере в 100 *мв* и конечный потенциал — −0,6 *в*. При защите Pb имеется опасность возникновения катодной коррозии вследствие создание щел. условий. Точность, требуемая при измерениях потенциалов защиты, должна быть порядка ±15 *мв*. Для измерений рекомендуются медносульфатный и хлорсеребряный электроды. При сульфатовосстанавливающих бактериях автор доклада считает нужным иметь защитный потенциал −0,95 *в*. Применение медного купороса в медносульфатном электроде автор считает не опасным для коррозии, так как электрод обычно помещается достаточно далеко от защищаемого сооружения. В. Притула

18350. Катодная защита в морских условиях. Уайтхед (Marine cathodic protection. Whitehead A. J.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 6, 59—60 (англ.)

Для борьбы с коррозией балластных танков устанавливаются аноды из Mg высокой чистоты. Вначале нужна высокая плотность тока для быстрого образования известкового защитного слоя на металле. По мере увеличения pH у катода, на нем сначала осаждается $CaCO_3$, затем $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и, наконец, $Mg(OH)_2$. После образования известковой пленки величина, необходимая для поддержания защитного тока, может быть заметно уменьшена. Спец. «плавниковые» аноды обеспечивают автоматически указанное изменение защитного тока. Работа таких анодов рассчитана на 4 года. Для катодной защиты также применяются также системы с наложенным током. Оборудование системы с наложенным током состоит из генератора, приводимого паром, вырабатывающего переменный ток для выпрямителя, монтированного вблизи к балластным танкам. Аноды в этой системе делаются из кремнистого чугуна со спец. стальным сердечником. Для защиты корпуса применяются Mg- и Zn-аноды, также как системы с наложенным током. В последнем случае обычно применяют графитовые аноды или аноды из кремнистого чугуна, но более перспективными являются аноды из Pb-сплавов, поскольку обеспечивается длительность их работы в случаях когда растекающийся защитный ток достигает 107,5 $а/м^2$ и больше. В. Притула

18351. Опасность коррозии газопроводов. Дей (First Dempster Travelling Fellowship report. Day J. F.), Publ. Instn Gas Engrs, 1957, № 502, 25 pp., ill. (англ.)

Краткое содержание доклада о дальних перекачках газа в Голландии, Бельгии и Франции. Отмечается опасность коррозии (К) из-за блуждающих токов и воздействия почвы. Опасность последней может быть определена по величине ее уд. сопротивления: при сопротивлениях 0—900 *ом см* имеется опасность очень тяжелой К, при 901—2300 *ом см* опасность тяжелой К, при 2301—5000 умеренной К, при 5001—10 000 *ом см* слабой и выше 10 000 *ом см* очень слабой К. При наличии сульфатовосстанавливающих бактерий опасность К определяется по величине окислительно-восстановительного потенциала: при потенциале до 100 *мв* ожидается тяжелая К, при 100—200 *мв* — умеренная, 200—400 *мв* определяют слабую К и выше 400 *мв* К отсутствует. Защитное покрытие состоит из грунтовки, слоя горячей эмали, тканевой обертки и поверхностной защитной обертки. Катодная защита широко применяется во Франции, где 85% труб получило такую защиту, а также в Бельгии и Голландии. Критерием защиты является защитный потенциал −0,85 *в* или при сульфатовосстанавливающих бактериях −0,95 *в* по медносульфатному электроду. Во Франции более экономичным считается увеличивать длину заземления, а не применять спец. засыпку. Mg-аноды применяются в Голландии и во Франции в ограниченном кол-ве и считаются непрактичными в Бельгии. Применение Mg-анодов ограничивается почвами с сопротивлением ⩽2500 *ом см*. Важной проблемой является борьба с внутренней К газопроводов, в результате которой увеличивается трение и уменьшается сечение труб в отдельных местах. Для борьбы с внутренней К производится очистка и высушивание газа. В. Притула

18352. О распределении тока на сооружениях при катодной защите в различных почвах. Шолти (Über die Stromverteilung von kathodisch geschützten Anlagen in verschiedenen Bodenarten. Solti

Mihály), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 5, 256—260, XI (нем.; рез. англ., франц.)

Электрохимические исследования, проведенные для определения необходимого тока и закономерностей распределения его при катодной защите подземных трубопроводов и постоянной влажности, проводились на длинных стальных патрубках, помещенных в 3 различные почвы. Применяемая электрич. схема измерения позволила учитывать не только разность потенциалов электродов, но и омич. падение напряжения в почве. Точки перегиба кривых ток — потенциал характеризовали агрессивность почвы. Было отмечено, что при увеличении срока испытания точка перегиба кривых ток — потенциал сдвигалась к более низким значениям и примерно стабилизировалась на 14-й день. При испытаниях с точечным анодом было изучено распределение тока вдоль трубы и были рассчитаны сопротивления на пути тока между анодом и отдельными точками. Предлагается ф-ла для определения сравнительного значения поляризации в зависимости от расположения отдельного элемента трубы. Отмечается, что полученные по точкам перегиба значения защитного потенциала были ниже предлагаемого многими авторами значения —0,77 *в* по насыщ. каломельному электроду. Предложенные методы могут быть хорошо использованы в практич. условиях, так как кривые поляризации снимаются относительно быстро. В. Притула

18353. Исследования распределения тока при катодной защите. Нелсон (A study of current distribution in cathodic protection. Nelson E. E.), Corrosion, 1957, 13, № 5, 45—50 (англ.)

Приводятся теоретич. ф-лы для определения градиента потенциала и распределения тока между электродами катодной защиты. Отмечается, что наклон кривой катодный потенциал — ток больше определяет распределение тока, чем величина катодного потенциала. При сравнительно больших сопротивлениях распределение тока определяется сопротивлением. Исследования о влиянии экранирования на распределение тока проводились с экранами из пластмассы различных размеров, которые помещались между анодом и катодом. Было получено расширение защищенной зоны на шпунте при применении экрана, однако, на некотором расстоянии влияние экрана на изменение потенциалов защищаемой конструкции не сказывается. Анализ результатов исследования показал, что сопротивление цепи имеет значительно большее влияние для определения сравнительной величины тока, чем поляризация. Большое значение имеет для защиты наличие изолирующего покрытия высокого сопротивления. Исследования также показали эффективность больших расстояний между анодом и катодом в системах катодной защиты. Отмечается важность отсутствия повреждений изоляции вблизи анодов, могущих экранировать ток. Применением экранов автор считает возможным предупредить повреждение покрытия вблизи анодов. В. Притула

18354. Свойства Al-Zn-сплавов, применяемых в качестве гальванических анодов для катодной защиты. Маэда (Al-Zn合金の流電陽極特性に関する一考察. 前田正雄), 防蝕技術, Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, 6, № 3, 33—35 (японск.; рез. англ.)

Исследовано электрохим. поведение Al-Zn-сплавов, содержащих 2, 3, 4, 5, 10 и 15 вес.% Zn. Установлено, что с увеличением содержания Zn в сплаве потенциал становится более отрицательным; в сплавах, содержащих > 5% Zn, он составляет —0,95 *в* (по н.к.э.). Скорость коррозии сплавов, содержащих < 5% Zn, почти такая, как чистого Al. Кривая анодной поляризации Al-Zn-сплава, содержащего 5% Zn, имеет перегиб при $D = 11$ *ма/дм²*. В. Левинсон

18355. Защита магистральных нефтепроводов от коррозии. Попов С. С., Нефт. хозяйство, 1957, № 6, 47—52

Отмечается, что к 1956 г. кол-во металла в магистральных подземных нефтепроводах достигло ~1 млн. *т*. К концу 1960 г. это кол-во должно возрасти до 3,4 млн. *т*. Применяемая обычно защита трубопроводов при помощи битумной изоляции имеет много недостатков. В последнее время применяются бризол и полихлорвиниловый пластикат. Катодную защиту рекомендуется осуществлять на всем протяжении вновь строящихся и проектируемых трубопроводов. Наиболее целесообразным источником тока для катодной защиты (при достаточной близости источников питания) следует считать селеновые выпрямители. В благоприятных условиях удобны ветроэлектростанции. В других случаях удобное решение обеспечат протекторы из Mg-сплава МЛ-4 и МЛ-5. Возможными источниками энергии являются газовые турбинки с динамо. Указывается, что на действующих магистральных нефтепроводах в 1957 г. находится в эксплуатации 120 катодных установок и ~5700 Mg-протекторов, которые защищают ~800 *км* линий. Заканчиваются промышленные испытания ветроэлектростанции ВЭС-1-Д5. Для борьбы с блуждающими токами применяется дренажная защита, хотя и недостаточно широко осуществляемая. В. Притула

18356. Месторасположение очагов коррозии при катодной защите. Прашил (Locating hot spots for cathodic protection. Prasil Antone G.), Pipe Line News, 1957, 29, № 2, 54-55 (англ.)

Отмечается, что применяя катодную защиту для неизолированных трубопроводов только в очагах коррозии, можно предупредить до 90% течей при затратах всего в 15% от затрат на защиту всей линии. Наиболее удобно определить месторасположение очагов коррозии измерением сопротивления почвы, напр. прибором Шепарда. Оценка производится по следующим показателям: сопротивления <1000 *ом·см* характерны для коррозионноактивных почв; > 10 000 *ом·см* показывают на отсутствие коррозии. Для определения очагов коррозии может быть применен и метод измерения потенциала труба — почва при помощи медносульфатного электрода. Интервалы расстояния при измерениях могут быть 30 *м* для изолированной линии и 15 *м* для неизолированной. В установленных очагах коррозии должна быть обеспечена защитная плотность тока катодной защиты 21,5 *ма/м²*. Приводятся данные выхода по току для анодов различного размера в зависимости от сопротивления почвы. Дан пример эффективной защиты большой сети трубопроводов. В. Притула

18357. Выбор стандартного метода определения коррозионных свойств почвы. Попельский, Каменецкая (Wybór standartowej metody badania korozyjnych własności bleby. Popielski Wacław, Kamieniecka Zofia), Gaz. woda, techn. sanit., 1957, 31, № 6, 226—229 (польск.)

Приводится обзор и сравнительная оценка методов определения агрессивности почвы (ОАП). 1. pH определяется колориметрически и потенциометрически. При pH > 10 коррозия стали незначительная, при pH 4,3—10 коррозия сильная, < 4,3 очень сильная. 2. Определение коррозионной стойкости проводится весовым и электрохим. методами. Обсуждается 10-балльная шкала коррозионной стойкости стали, предложенная Притулой. 3. Описываются основные методы ОАП при проектировании катодной защиты. 4. Дается таблица уд. электросопротивления различных почв. Рекомендуется применение комплексных методов ОАП, в том числе методов Шепарда, Веннера, Притулы и др. Ф. Сломянская

18358 П. Горячее свинцевание железа. Тадзаки (鉄材に鉛合金を鍍金する方法. 田寄正浩), Японск. пат. 7203, 10.10.55

Сначала листы Fe покрывают слоем расплавленного Pb или его сплава, или Sb. В случае необходимости к сплаву может быть добавлено небольшое кол-во Zn или Cd. Затем листы Fe погружают в водн. кислый р-р солей Cu, в результате р-ции замещения на поверхности Fe, покрытого Pb, образуется тонкая пленка Cu. Затем листы Fe обрабатывают в обычном флюсе ($ZnCl_2$ или $ZnCl_2 + NaCl$). Так как т-ра флюса выше т-ры плавления Pb, то Pb или его сплавы, покрывающие тонким слоем листы Fe, расплавятся. Листы Fe могут быть погружены и в холодный водн. р-р флюса, последний затем вместе с листами подогревается до соответствующей т-ры, пока Pb или его сплавы не расплавятся. Когда Pb расплавится, слой Cu, покрывающий поверхность листов Fe, проникает внутрь этого расплавившегося Pb, и раковины и пустоты, которые образуются обычно при покрытии Fe свинцом, полностью ликвидируются, и на поверхности Fe-листа образуется плотная пленка Pb или его сплавов, обладающая высокой хим. и коррозионной стойкостью. Листы Fe, покрытые Pb предлагаемым способом, были испытаны в 3%-ном р-ре NaCl, и спустя несколько месяцев никаких следов коррозии Fe обнаружено не было, в то время, как Fe, освинцованное обычным путем, корродировало уже через 2—3 дня. Слой Cu можно наносить и электролитич. путем. В. Зломанов

18359 П. Способ предохранения металлической поверхности от коррозии (Organer til at beskytte jernmetaltanke i olietankskibe mod korrosion) [F. A. Hughes & Co Ltd]. Датск. пат. 79761, 22.08.55

Патентуется конструкция и способ защиты от коррозии цистерн на нефтяных судах с помощью приспособления, отличающегося тем, что он состоит из главных анодов, находящися внутри цистерны и электрически с ней связанных, и вспомогательных анодов, которые имеют вид пластин, смонтированных на высоких железных стержнях располагающихся с промежутками вокруг, вдоль и вблизи стенок цистерны, причем каждая из этих стержневых конструкций имеет на себе много таких пластин на различной высоте. Вспомогательные аноды представляют собой литые пластины из Mg-сплава диам. 38—76 *см*, толщиной 9—20 *мм* с площадью поверхности 270—1820 *см*² на 1 *кг* металла, а главные аноды имеют поверхность меньшую, нежели 200 *см*² на 1 *кг* металла. М. Голомбик

18360 П. Замедлители коррозии. Филдс, Уотсон (Corrision inhibitors and compositions containing the same. Fields Ellis K., Watson Roger W.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2765289, 2.10.56

Предлагается добавлять в смазочные масла для двигателей внутреннего сгорания, имеющих детали из Ag и его сплавов или аналогичных металлов, замедлители коррозии (ЗК), предотвращающие действие на эти детали содержащихся в смазке S и ее органич. соединений. В качестве этих ЗК предлагается добавлять растворимые в масле продукты р-ции 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазола, алифатич. или ароматич. альдегида, содержащего от 1 до 24 атомов C, и тиодиариламина или диариламина. Мол. соотношение этих в-в составляет от 1:1:1 до 1:4:4 при т-ре р-ции соответственно 25—100°. Продукты этой р-ции, помимо торможения коррозии Ag и его сплавов, повышают общие антиокислительные и антикоррозионные свойства масла. Кол-во добавляемого к маслу ЗК равно от 0,02 до 10% при содержании в масле сероорганич. соединений от 0,001 до 10%. В качестве альдегидов указаны формалин, 2-этилгексилальдегид, бензилальдегид; в качестве диариламина — дифениламин, фенотиазин, октилдифениламин. Приведены рецепты получения описанных в-в и результаты опытной проверки их эффективности. А. Мамет

18361 П. Антикоррозионные смазочные материалы. Ватанабэ (防錆潤滑剤. 渡邊武雄), Японск. пат. 9511, 27.12.55

Патентуется способ изготовления антикоррозионных смазочных материалов, состоящий в том, что берется смесь абиетиновой к-ты или ее производных с небольшим кол-вом к-ты алифатич. ряда, и к этой смеси добавляют небольшое кол-во Pb, Sn, Zn или других металлов 3—8 ч. какой-либо из солей этих металлов и смеси абиентиновой к-ты с к-той алифатич. ряда растворяют или диспергируют в 100 ч. олифы или лака, разведенных в р-рителе. К полученной смеси добавляют 30—70 ч. порошка графита и все это хорошо перемешивают. Полученную смесь наносят на металл. Пример. На 100 ч. жирной к-ты (с кислотным числом 180,1) добавляют 0,5 ч. NiO. Полученную смесь при 180° под давл. 20 *атм* обрабатывают водородом и получают р-р (с кислотным числом 175,5). На 80 ч. продукта, полученного указанным выше методом, добавляют 20 ч. олеиновой к-ты, затем добавляют 50 ч. PbO и все это подогревают до 200°, все время тщательно перемешивая. На 5 ч. продукта р-ции добавляют 0,5 ч. диаминацетата, полученного из говяжьего жира. Все это диспергируют в 64,5 ч. разведенного в р-рителе лака, добавляют 30 ч. порошка графита (размерностью 10—30 μ) и тщательно перемешивают. На металлич. пластинку распыление нанесли слой полученной настоящим методом смазки, после чего в течение 1—3 мин. дали просохнуть при 50°. Затем пластину поместили в стакан с р-ром NaCl (20 ч. NaCl на 80 ч. H_2O). В этот же стакан поместили другую металлич. пластинку, покрытую графитовой смазкой, все это прокипятили. Признаки коррозии у пластины, покрытой графитовой смазкой, появились примерно через 30 мин. У пластины, покрытой патентуемым составом, спустя даже 3 часа признаков коррозии обнаружить не удалось. В. Зломанов

См. также: Механизм окисления магнезита 17107. Кинетика и механизм образования анодных пленок 17112. Пассивность железа в кислых растворах 17207. Влияние галоидных ионов на анодную пассивность нержавеющей стали 17208. Физические свойства электроосажденных металлов 18587. Свойства пластмасс 16769. Политетрафторэтилен в химической технологии 19778. Грилон-найлон — материал для производства труб 16790. Армированные стеклопластики для конструкционных целей 19719. Современные краски для морских судов 19894. Защита от воздействия серной и кремнефтористоводородной кислот 19903. Защита от коррозии красками на основе виниловой смолы 19907. Хайпалон — новый пластик 19948. Использование титана 18530. Атмосфероустойчивое цветное анодирование 18590. Электроосаждение сплавов хром-молибден 18604. Способ хромирования алюминия 18621. Керамическая масса для изготовления химической аппаратуры 18650. Применение оксидных покрытий 18729.

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

18362. Измерение малой радиоактивности воды. Сеттер, Голдин (Measurement of low-level radioactivity in water. Setter Lloyd R., Goldin Abraham S.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 11, 1373—1379 (англ.)

Предельно допустимая радиоактивность (Р) питьевой воды (в μ *кюри/л*) составляет: по неидентифицированным α- или β-источникам 0,0001; по наиболее опасным β-изотопам: $Sr^{90} + Y^{90}$ 0,0008; J^{131} 0,03; Sr^{89} 0,07; Cu^{64} 0,1; P^{32} 0,2; Ca^{45} 0,5; Ar^{41} 0,5; Ir^{192} 0,9. Описан метод определения Р, чувствительность которого составляет 10—30% максим. допустимого уровня. Р нерастворимых и растворимых примесей дифференцируют предварительным фильтрованием 50—1000 *мл* испытуемой воды через мембранный фильтр и выпариванием 250 *мл* фильтрата. После высушивания фильтра и плотного остатка Р того и другого измеряют чувствительным счетчиком. М. Губарь

18363. Чувствительный и скорый метод определения радиоактивности сточных вод. Коэн, Рейфштек, Вормсер (Sensibilité et rapidité de la méthode d'évaporation pour la mesure de la radioactivité d'une eau résiduaire. Cohen P., Reiffsteck A., Wormser G.), Energie nucl., 1957, 1, № 1, 20—23 (франц.)

Для измерения очень слабой активности порядка $8 \cdot 10^{-8}$ μ*кюри/мл* 200 *мл* СВ выпаривают на плитке в стакане (не доводя до кипения), подогревая одновременно поверхность воды током воздуха, нагретым до 140°. Остаток от выпаривания смывают 1—2 *мл* 1 н. р-ра HCl на часовое стекло (диам. 40 *мм*) и высушивают в ИК-лучах, повторяя эту операцию 2 раза. Определяют активность сухого остатка, отсчитывая импульсы в течение 20 мин. (с поправкой на фон). Продолжительность определения ~ 2 часа. Н. Ваксберг

18364. Количественное определение водорастворимых гуминовых кислот и их удаление из питательной воды паровых котлов. Фукс, Колер (Über die quantitative Bestimmung der wasserlöslichen Huminsäuren und ihre Entfernung aus Kesselspeisewässern. Fuchs W., Kohler E.), Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer, 1957, № 47, 107—112 (нем.)

Подробно описана методика получения гуминовых к-т (ГК) (с которыми проводились исследования) из бурых углей. Из всех испытанных методов колич. определения ГК лучшие результаты показал метод, основанный на определении светопоглощения в УФ-области. Определению мешают в-ва, обусловливающие мутность воды, и труднорастворимые гидроокиси. Рекомендуется следующая предварительная подготовка воды. 500 *мм* пробы фильтруют через стеклянный фильтр G3. Фильтрат пропускают через ~50 *см*³ Н-катионита со скоростью 3 *л/час*. Первые 200 *мл* фильтрата отбрасывают, а в последующих 200 *мл* производят измерение светопоглощения при длине волн порядка 300 *м*μ. Для расчета конц-ии ГК служит калибровочная кривая. Исследовано удаление ГК коагулированием $Al_2(SO_4)_3$ (0,1 *ммоль/л*) с последующим фильтрованием через стеклянный фильтр G3 (конц-ия ГК снижалась на 66%). Практически полное удаление ГК достигалось при фильтровании (под давл. 0,15—0,2 *кг/см*²) через фильтрующий слой, образуемый такими материалами, как целлюлоза, асбест, животный уголь, глина, бокситы и т. д. О. Мартынова

18365. Исследование постоянных цветных шкал для колориметрического определения фторидов. Филлипс, Смит, Дерби, Тейлор (Study of permanent color comparators for fluorides. Phillips Robert S., Smith L. A., Derby Ray L., Taylor Frank S.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 4, 417—426 (англ.)

Приведены результаты сравнительных испытаний двух постоянных цветных шкал, выпускаемых в США в промышленном масштабе. А. Смирнов

18366. Определение летучих кислот в иловой воде метантенков методом прямой отгонки с фосфорной кислотой. Фрук (Volatile acids by direct phosphoric acid distillation. Frook James E.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 1, 18—23 (англ.)

К 150 *мл* декантированной жидкости с обычного осадка (или к 25 *мл* с кислого осадка) добавляют 0,1 *г* $Al_2(SO_4)_3$ и известь до pH 7,5, образовавшийся осадок отфильтровывают, а фильтрат вливают в колбу Кьельдаля (емк. 500 *мл*) и добавляют 50 *мл* 85% H_3PO_4 и 5 *мл* насыщ. р-ра Ag_2SO_4. Отгоняют 162 *мл* в градуированный цилиндр, добавляют 5 капель фенолфталеина и титруют нагретый отгон 0,1 н. NaOH. На основании определения скорости отгонки сделан вывод, что расчет конц-ии летучих к-т должен производиться на пропионовую к-ту. Л. Гюнтер

18367. Запись результатов бактериологических анализов. Мидлбрукс, Уолтон (Recording bacteriological data. Middlebrooks E. Joe, Walton Graham), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 4, 457-458 (англ.)

При определении содержания кишечной палочки в воде бродильным методом предлагается записывать результаты в виде числа, показывающего сумму всех исследованных объемов (из 5 параллельных для каждого), давших положительный эффект. Напр., число 54,30 показывает, что положительный результат дали 5 объемов воды по 10 *мл*, 4 объема по 1 *мл*, 3 объема по 0,1 *мл* и ни один объем по 0,01 *мл*. Исходя из этой записи, определяется содержание кишечной палочки в 100 *мл* воды. О. Дианова

18368. Определение солесодержания водяного пара. Янссен, Смит (The determination of impurities in steam. Janssen C., Smit G. B.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 11, 516—524 (англ.)

Разработан метод определения конц-ии солей в конденсате водяного пара, основанный на измерении электропроводности и pH. Предварительно конденсат пропускают через дегазационную колонку для удаления NH_3 и CO_2. Результат вычисляют по ф-ле: $C_t = 10^{(pH-9,4)} + [G - 5,27 \cdot 10^{(pH-9,4)}] : a_r$, где C_t — конц-ия солей в конденсате, *мг/л*; a_r — коэф. пересчета для воды данного состава, выражаемый отношением $NaCl : Na_2SO_4$ в исходной воде, *мг/л*; G — электропроводность конденсата (за вычетом контрольной), $Мом^{-1}см^{-1}$. Проверка метода на р-рах известного состава (C_t = 0,5—5,5 *мг/л*) показала хорошее совпадение результатов. М. Губарь

18369. Борьба за чистоту рек. Лаветт (The campaign for cleaner rivers. Lovett Martin), Water and Water Engng, 1957, 61, № 733, 103—108 (англ.)

Критический очерк по вопросу охраны водоемов от загрязнения СВ с указанием недостатков действующих в Англии законов и системы инспекции. М. Губарь

18370. Влияние на водоем отходов производства, содержащих хлорид натрия. Капыгина А. В., Лебедева М. П., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 1, 15—17

Обследована р. Кама в районе Соликамск — Березники, загрязняемая сбросом рассолов NaCl, приводящим к повышению конц-ии Cl^- с 40 до 200 *мг/л*. Отмечены резкие изменения в придонной фауне, в частности слабая заселенность дна, сокращающая кормовые ресурсы рыб. Изменения состава и кол-ва донной фауны приписываются влиянию сброса СВ бумажных комбинатов. Повышение конц-ии Cl^- может резко нарушать нормальное развитие рыб в эмбриональный период. В. Генкин

18371. Биологическая характеристика реки, в которую сбрасывают сточные воды нефтеперерабаты-

вающего завода. **Клеменс, Финнелл** (Biological conditions in a stream receiving refinery effluents. Clemens Howard P., Finnell Joe C.), Texas J. Sci., 1956, 8, № 4, 392—398 (англ.)

Исследована небольшая река на протяжении ~16 *км* ниже выпуска СВ. На этом участке разбавление СВ увеличивалось от 1 : 3 до 1 : 25, конц-ия O_2 изменялась в пределах 0—4 *мг/л*. Организмы, обнаруженные в незагрязненной реке, разделены на 3 группы по возрастающей чувствительности к СВ: 1) сохранявшиеся во всех пунктах отбора проб: *Euglena, Monostyla, Cyclops, Notholea*, нематоды, личинки насекомых; 2) отсутствовавшие только в пункте максим. загрязнения: рыбы *Pimephales promelas, Notropis lutrensis, Fundulus kansae*, коловратки *Brachionus, Lepadella, Lecane, Cephalodella, Platyias*, ракообразные *Ostracola, Alona*, протейшие *Difflugia*; 3) отсутствовавшие на всем участке, кроме пункта миним. загрязнения: рыбы *Notropis deliciousus, Lepomis cyanellus*, коловратки *Notommata, Trichocerca, Epiphanes*. М. Губарь

18372. **Загрязнение грунтовых вод. Доклад Международной санитарной комиссии** (Pollution of ground water. World Health Organization report.—), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 4, 392—396 (англ.)

Главным источником загрязнения грунтовых вод являются промышленные СВ. Для увеличения водн. ресурсов предлагается: устройство водохранилищ в верховьях рек с целью непосредственного использования их для водоснабжения и для регулирования расхода воды в реках по сезонам; устройство водохранилищ в нижнем течении рек; разведка новых источников грунтовых вод; экономия про использовании воды в пром-сти путем широкого применения рециркуляции, повторного и последовательного использования воды в отдельных процессах. А. Смирнов

18373. **Источники радиоактивного загрязнения воды и методы его регулирования. Цивоглу, Таун** (Sources and control of radioactive water pollutants. Tsivoglou E. C., Towne W. W.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 2, 143—156 (англ.)

Основными источниками являются предприятия, перерабатывающие урановую руду, и ядерные реакторы. Описаны мероприятия, практикуемые в США, для регулирования загрязнения водоемов и водотоков радиоактивными примесями. А. Мартынова

18374. **Защитная реакция лососевых рыб по отношению к сточным водам бумажной промышленности. Джонс, Уоррен, Бонд, Дудоров** (Avoidance reactions of salmonid fishes to pulp mill effluents. Jones Benjamin F., Warren Charles E., Bond Carl E., Doudoroff Peter), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 11, 1403—1413 (англ.)

В специально сконструированной установке в лабор. условиях исследована способность лососевых рыб *Oncorhynchus tshawytscha, Oncorhynchus kisutch* и форели *Salmo gairdneri* избегать захода в воды, содержащие примесь сульфатных и сульфитных щелоков. Подсчитывалось число заходов рыб в отдельные отсеки установки с чистой водой и с водой, содержащей примесь СВ. Наиболее чувствительными оказались *O. tshawytscha*, которые отчетливо избегали воды с примесью 2,5—10% сульфатных или 0,1—0,2% сульфитных щелоков. В аналогичных условиях *O. kisutch* и *Salmo gairdneri* мало реагировали на примесь СВ. М. Губарь

18375. **Изыскания по выбору места водозабора на реке. Добротворский В. В.**, Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та, 1956, вып. 25, 215—224

Описан опыт рекогносцировочных обследований, имевших целью наметить пункт водозабора для промышленного городского района. Выбор произведен с учетом качества воды, расстояния от объекта водоснабжения, рельефа дна, струенаправления. В работе использованы картографич. материалы, данные непосредственных наблюдений, хим. и бактериологич. анализов воды в намеченных створах. М. Губарь

18376. **Указания к оценке степени загрязнения природных вод. Цабейшек, Козёровский, Маляновский** (Wytyczne do oceny stopnia zanieczyszczenia wód rzecznych. Cabejszek Irena, Koziorowski Bohdan, Malanowski Zbigniew), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 4, 144—148 (польск.)

Проект нормативных указаний к оценке качества воды открытых водоисточников по 42 физ.-хим., 8 гидробиологич. и 3 бактериологич. показателям применительно к четырем категориям загрязнения: сильное, отчетливое, незначительное и чистая вода. О. Ленчевский

18377. **Фильтровальная станция для покрытия острых сезонных недостатков воды. Матис** (Phoenix builds «Summertime» filter plant to meet acute water demands. Mathis Alice L.), Water Works Engng, 1957, 110, № 3, 232—235 (англ.)

Для покрытия недостатка воды в летние месяцы в г. Феникс (США) построена фильтровальная станция для очистки воды из ирригационного канала. Производительность станции 113 000 $м^3$/*сутки*. Вода самотеком поступает в отстойник (3 часа), где задерживается до 50% грубодисперсных примесей. Отстоенная вода забирается насосами и поступает в смеситель (45 сек.), куда подаются $Al_2(SO_4)_3$ (20—50 *мг/л*), $Ca(OH)_2$ (0—15 *мг/л*) и Cl_2 (2,3—5,2 *мг/л*). После смесителя вода поступает в камеру р-ции с флокуляторами (40 мин.) и отстойники (2 часа 20 мин.). Остоенная вода содержит 3—10 *мг/л* взвешенных в-в. При высокой цветности воды для удаления запахов и привкусов применяется активный уголь, дозируемый в воду одновременно с $Al_2(SO_4)_3$. В этом случае хлорированию подвергается вода непосредственно перед поступлением на фильтры. Для окончательного осветления вода фильтруется на открытых скорых фильтрах. Все сооружения станции (за исключением реагентного хозяйства) расположены на открытом воздухе. В. Клячко

18378. **Схемы установок и методов подготовки воды для малых систем водоснабжения.**— (Design of plants and treatment methods for small drinking water supplies where approved public supplies are not avialable.—), Bull. Amer. Railway Engng Assoc., 1956, 58, № 532, 424—432 (англ.)

Дана характеристика различных источников водоснабжения и методов подготовки воды (фильтрования, удаления привкусов и запахов, умягчения, обезжелезнения и обеззараживания). Г. Крушель

18379. **Снижение потерь воды, происходящих в результате испарения. Сатерленд** (Economic methods of controlling evaporation of water. Sutherland K. L.), Research, 1957, 10, № 5, 198—204 (англ.)

В Австралии ряд городов получает воду из источников, находящихся на больших расстояниях (⩾400 *км*). Затраты на перекачку воды в летний период увеличиваются в результате ее испарения в запасных водохранилищах. Для уменьшения потерь воды опробовано создание на ее поверхности мономолекулярной пленки гексадеканола (I). При расходе I 1,4—2,0 *мг/м²* площади достигнуто снижение потерь на испарение на 85% при площади водохранилища ⩽0,6 *га*. С увеличением площади эффективность метода снижается из-за нарушения мономоле-

кулярной пленки волнами. Токсичными свойствами I не обладает. В. Клячко

18380. Влияние повышения температуры воды на коммунальное водоснабжение. Ренн (Warm-water effects on municipal supplies. Renn Charles E.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 4, 405—412 (англ.)

Повышение т-ры воды в источниках водоснабжения в результате сброса электростанциями воды от охлаждения конденсаторов сильно влияет на работу фильтровальных станций (необходимость повышения интенсивности промывки фильтров, удлинение периода развития синезеленых водорослей и др.). Повышение т-ры воды уменьшает период выживаемости патогенных микроогранизмов (при 0° в течение 7 суток выживает 46% тифозных бактерий, при 18° — 0,004%) и резко сокращает потребное время контакта воды с Cl_2 (в 9 раз при повышении т-ры с 2—6° до 20—25°). Коагуляция грубодисперных примесей улучшается с повышением т-ры (для коагуляции 300 *мг/л* взвеси при 0—5° требуется 73,6 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$, при 21—25° — 42,8 *мг/л*), снижение цветности ухудшается (для снижения цветности одной воды до 20° потребовалось при т-ре 8° 14,7 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$, при 14° — 18,9 *мг/л*, при 24° — 34,9 *мг/л*). При низких т-рах изоэлектрич. точка коагуляции лежит при более низких pH, чем при высоких т-рах. В. Клячко

18381. Применение активированной кремнекислоты для обработки воды, используемой при отделке тканей. Присли (Use of activated silica in water for textile finishing. Prisley Frederic A.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 4, 459—463 (англ.)

Станция водоподготовки отделочной ф-ки в Бруквиле испытывала затруднения с обесцвечиванием воды из-за плохого хлопьеобразования в период низкой мутности воды в осенне-зимний период. Процесс коагуляции резко улучшился, когда после введения в воду Cl_2, коагулянта и щелочи стала практиковаться добавка активированной кремнекислоты, получаемой смешением р-ров Na_2SiO_3 и $(NH_4)_2SO_4$. Продолжительность фильтроцикла возросла с 31—61 до > 100 час., что позволило увеличить производительность станции, повысив скорость фильтрования с 4,88 до 7,6 *м/час*. Увеличение производительности станции на 35% не ухудшило эффекта работы остойников и камер р-ции. В. Клячко

18382. Осветлитель со взвешенным слоем. Лоу, Шмитт (The erdlator... suspended solids contact clarifier. Lowe Harry N. Jr, Schmitt Richard P.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 3, 99—103, Discuss., 103—104 (англ.)

Описана конструкция и приведены исходные расчетные данные осветлителя, предназначенного к использованию перед диатомитовыми фильтрами при подготовке питьевой воды для армии. Исходная вода и реагенты (коагулянт, гипохлорит кальция, порошкообразный известняк) подаются в центральную часть аппарата, являющуюся смесителем. Отсюда вода поступает в нижнюю конусообразную часть осветлителя и далее движется вверх, проходя через зону взвешенного слоя. Отвод осадков производится через шламоконцентратор, находящийся вне корпуса осветлителя. Результаты испытаний 9 опытных осветлителей на водах различного состава показали снижение мутности воды с 2000 до 2 *мг/л* и удаление бактерий и микроорганизмов на 65—96%. Н. Субботина

18383. Об определении фильтруемости воды. Манжрель (A propos du pouvoir colmatant des eaux. Mangerel P.), Techn. eau, 1957, 11, № 124, 15—19 (франц.)

На основании эксперим. исследований по фильтрованию различных вод на фильтре с постоянным напором рекомендованы методика, ур-ния и номограммы для определения показателя фильтруемости. А. Смирнов

18384. О заилении фильтров. Кленов В. Б., Докл. АН УзССР, 1956, № 10, 13—16 (рез узб.)

Аналитически выведены ф-лы для определения зависимости: 1) распределения задерживаемых примесей по высоте загрузки фильтра, 2) скорости фильтрования и 3) потери напора от расхода воды, времени, фильтрования и конц-ии грубодисперсных примесей. Результаты расчета совпали с данными, полученными при изучении работы медленных водопроводных фильтров г. Одессы. Г. Крушель

18385. Работа слоев песчаной загрузки медленных фильтров. Пантелеева Н. С., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 4, 16—19

Исследован процесс осветления воды на медленных фильтрах (МФ) Ворошиловской станции г. Горького, на станции Одесского водопровода и на лабор. моделях. Установлено, что при скорости фильтрования 80—200 *мм/час* грубодисперсные примеси задерживаются не только верхним слоем песка (как предполагалось ранее), а всей его толщей до глубины 40 *см*. Нарушение целостности верхнего слоя песка толщиной 10 *мм* не ухудшает качества фильтрата. Плотная фильтрующая пленка на поверхности песка в МФ образуется только к концу фильтроцикла. Рекомендуется в первый период после чистки МФ работать со скоростью фильтрования 50 *мм/час*. Поступающая на МФ вода должна содержать ⩽50 *мг/л* грубодисперсных примесей. В. Клячко

18386. Сравнение медленного и скорого фильтрования. Генварх, Бланшар (Comparaison entre la filtration lente et la filtration rapide. Guinvarc'h P., Blanchard P.), Techn. sanit. et municip., 1956, 51, № 4, 89—128 (франц.)

Сравнение преимуществ и недостатков скорых и медленных фильтров показало, что медленные фильтры могут применяться для осветления вод малозагрязненных рек и озер. Для обесцвечивания воды и осветления вод, загрязненных СВ, скорые фильтры оказались неэффективными. В. Клячко

18387. Двухпоточные фильтры. Смит (Une filtration spéciale avec matière filtrante adaptée (Filtration Immédium). Smit P.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 74, 82—86 (финск.)

Описаны двухпоточные фильтры, применяемые в Бельгии. Дренажная система, погруженная в слой относительно мелкого песка, выполняется путем спиральной намотки нержавеющей проволоки на поверхность перфорированной трубы. В. Клячко

18388. Автоматическое управление фильтрами на водопроводных станциях. Роджерс (Automatic controls in filter plants. Rogers Milford E.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 11, 1438—1444 (англ.)

Описаны схемы гидропневматич. систем автоматич. управления работой песчаных фильтров и их промывкой. Г. Крушель

18389. Некоторые детали проектирования станций обработки воды. Харвилл (Some details of water treatment plant design. Harvill Clyde R.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 4, 413—416 (англ.)

На основании опыта эксплуатации одной станции рекомендуется учитывать при проектировании, что Cl_2 при перхлорировании должен вводиться в воду не менее чем за 30—60 сек. до введения в нее коагулятора. В. Клячко

18390. Три года эксплуатации установки для обеззараживания воды озоном на водопроводной станции

Парижа. Гинварх (Trois ans d'exploitation de l'usine de stérilisation par l'ozone des eaux de la ville de Paris. Guinvarc'h P.), Eau, 1957, 44, № 5, 91—102; № 6, 113—120 (франц.)

На фильтровальной станции Сен-Мор, очищающей воду р. Марны, с 1953 г. введено озонирование. Замена хлорирования озонированием вызвана появлением неприятных хлорфенольных запахов, связанных с усилившимся сбросом в Марну промышленных СВ. Производительность установки для озонирования воды 300 000 *м³/сутки*. O_3 получается пропуском компремированного осушенного (охлаждением ниже точки росы) воздуха через озонаторы типа Отто и типа Ван-дер-Маде, работающие параллельно при 8000—20 000 *в* и 500 периодах. Осуществлена рекуперация O_3 из газов, выходящих из контактных колонн для озонирования (экономия электроэнергии $\sim 10\%$). Средняя доза O_3, вводимая в фильтрованную воду, 1,1 *мг/л* (пределы 0,6—1,5 *мг/л*), при этом обеспечивается остаточная конц-ия O_3 0,1 *мг/л* при т-ре воды $< 10°$ и 0,05 *мг/л* при т-ре $> 10°$. Доза O_3 автоматически контролируется путем определения окислительного потенциала. В течение 3 лет эксплуатации не имели места проскоки *E. Coli* в обеззараженной воде. Число *Cl. Perfringens* снижалось на 50%. Содержание органич. в-в снижалось на 6%, цветность на 5°, запах с 3 баллов до 0. Фенол ($1 \cdot 10^{-7}$ *г/л*) и хлорфенол ($1 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 6\ 10^{-6}$ *г/л*) разрушались за счет потребления $\sim 0{,}1$ *мг/л* O_3. Расход электроэнергии на получение 1 *кг* O_3 (включая расход на компремирование и осушение воздуха) 25—39 *квт-ч* (бóльшие цифры относятся к установкам малой производительности). Повышение конц-ии O_3 (даже > 5 *г* O_3 на 1 *кг* воздуха) снижает общий расход электроэнергии. Снизить высоту контактных колонн < 5 *м* не удалось. В. Клячко

18391. **Технические возможности и требования потребителей в отношении устранения запахов и привкусов воды. Эттингер, Мидлтон** (Plant facilities and human factors in taste and odor control. Ettinger Morris B., Middleton Francis M.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 10, Part. 1, 1265—1273 (англ.)

Для устранения запахов и привкусов воду обрабатывают активным углем (АУ), Cl_2, ClO_2, O_3. Лучшие результаты дает АУ, который смешивают с водой в дозе 10—100 *мг/л* при контакте 5—30 мин. Расчет очистных установок затрудняется большим различием в восприятии запаха: колебания чувствительности у 20 испытуемых достигали 11-кратной величины. При проектировании установок рекомендуется применять дозу АУ, которая снижает интенсивность запаха до порога восприятия потребителя, обладающего средней чувствительностью. М. Губарь

18392. **Удаление из воды железа и марганца. Мейхен** (How to remove iron and manganese. Mayhan W. A.), Southwest Water Works J., 1956, 38, № 9, 30, 32—33 (англ.)

На основе оценки обычно применяемых методов удаления Fe^{2+} и Mn^{2+} автор считает, что оптимальный вариант может быть выбран только с учетом местных условий. Г. Крушель

18393. **Вопросы обезжелезнения воды на водопроводах. Тирман** (Iron-removal troubles in connection with water supplies. Thierman V. D.), Municip. Utilities Mag., 1957, Febr., 19, 40—41 (англ.)

Рассмотрено частичное и полное обезжелезнение воды. Первое достигается аэрированием воды с последующим отстаиванием в резервуарах, разделенных на несколько отсеков для облегчения их очистки. Для полного обезжелезнения применяют фильтрование воды через напорные фильтры, в которые подается воздух. В практике могут возникнуть затруднения: 1) образование «белой воды» в результате пересыщения воздухом, 2) появление в фильтрате Fe в повышенной конц-ии после промывки фильтра. Образование «белой воды» предотвращается уменьшением кол-ва продуваемого воздуха. Для предотвращения повышения конц-ии Fe в фильтрате регулируют промывку таким образом, чтобы не отмывая полностью зерна песка от железистой пленки, удалять лишь большую часть задержанного Fe и обеспечить хорошее взрыхление. А. Смирн[ова]

18394. **Получение извести из осадков на станции содо-известкового умягчения воды. Краус** (Softening plant reclaims lime sludge by «fluid bed roasting». Krause Fred), Water Works Engng, 1957, 110, № 4, 332—335, 368 (англ.)

Описано получение гранулированной извести на станции водоумягчения в Лансинге (США). Осадок от умягчения воды, содержащий 12—16% сухого в-ва (в них 80—90% $CaCO_3$ и 6—9% $Mg(OH)_2$), поступает в карбонизатор, где обрабатывается дымовыми газами для отделения $CaCO_3$ от $Mg(OH)_2$. После карбонизатора осадок поступает в сгуститель и затем на центрифугу, где его влажность снижается до 33—38%. Для улучшения спекания к осадку добавляется сода, после чего он измельчается в крупку и током воздуха подается в реактор. Воздух предварительно подогревается до $\sim 225°$ за счет охлаждения CaO, получаемой в реакторе. Обжиг происходит во взвешенном слое (высотой 1,8—2,0 *м*). Надлежащая т-ра поддерживается за счет сгорания распыляемой в реакторе нефти. Производительность установки 30 *т* CaO в сутки. Получаемая гранулированная известь содержит 90—92% CaO и 2% Na_2CO_3. В. Клячко

18395. **Соображения об экономичности полного обессоливания воды. Буржо** (Considerations économiques sur le traitement d'eau par déminéralisation totale. Bourgeot J.), Papier, carton et cellulose, 1957, 6, № 1, 80—84, 62,80 (франц.; рез. англ., исп.)

Экономичность обессоливания воды ионитами (I) в значительной степени определяется сроком службы I и расходом регенерирующих в-в. Наличие в обессоливаемой воде взвешенных в-в, органич. колл. и растворенных примесей, железа, окислителей и восстановителей понижает срок службы I. В воде, подаваемой на обессоливание, мутность должна быть < 5 мг/л, конц-ия железа $< 0{,}5$ *мг/л*, $Cl_2 < 0{,}5$ *мг/л*. В. Клячко

18396. **Опреснение воды на переносном ионитовом фильтре. Вольф И. В., Моисеев А. С., Коринстин П. В., Новик И. В.**, Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 12, 8—10

Описан фильтр (диам. 200 *мм*, высота 1 *м*), предназначенный для обслуживания населения сельских местностей. При загрузке ионитами марок КУ-1 и ЭДЭ-10П и солесодержании исходной воды ~ 3 г/л фильтр обеспечивает получение за один рабочий цикл ~ 250 *л* опресненной воды с сухим остатком $\sim 0{,}6$—1 *г/л*. Н. Субботина

18397. **Современное состояние электроионитного обессоливания воды. Кац** (The present status of electric membrane demineralization. Katz William E.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 4, 190—[19]3 (англ.)

18398. **Подготовка воды для котлов закритического давления. Мейснер** (Speisewasseraufbereitung für Kessel im überkritischen Druckgebiet. Meissner Heinz), Techn. Überwachung, 1956, 8, № 11, 415—420 (нем.)

На основе литературных данных о растворимости солей и кремнекислоты в паре высокого давления высказываются следующие соображения о допустимом качестве питательной воды для котлов закритич. параметров: электропроводность $\leqslant 0{,}06$ *Мом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$

$O_2 \leqslant 5$ μг/л, Cu $\leqslant 5$ μг/л, Fe $\leqslant 20$ μг/л, $SiO_2 \leqslant 0{,}05$ *мг/л*, pH 8—9,5, окисляемость $\leqslant 10$ *мг/л* $KMnO_4$. Обработка питательной воды аммиаком признается целесообразной; использование гидразина не рекомендуется. Отмечаются трудности организации текущего контроля за чистотой пара и воды по кремне- и солесодержанию, а также по конц-ии O_2. Контроль за коррозией по конц-ии H_2 расценивается как мало перспективный. Н. Субботина

18399. **Влияние ультразвука на образование карбоната кальция в жестких водах.** **Сипрес** (Influence des ultra-sons sur la formation du carbonate de calcium dans les eaux dures. Cyprès R.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 35, 52—55 (франц.)

Исследовалось влияние облучения жесткой воды ультразвуком (УЗ) (400, 1000 и 2500 *кгц*) на процесс образования осадка $CaCO_3$ при нагревании. Установлено, что после 10-минутного облучения помутнение воды (из-за выпадения осадка $CaCO_3$) начинается при нагревании ее до 85—90°, сопровождаясь интенсивным выделением растворенных газов. По прекращении нагревания вода быстро осветляется. В осадок $CaCO_3$ выпадает в форме арагонита. Изменение частоты колебаний УЗ в пределах 400—2500 *кгц* оказывает небольшое влияние на процесс выпадения $CaCO_3$ при нагревании воды; изменение мощности облучения сильно влияет на скорость выпадения $CaCO_3$. При 3-минутном кипячении воды после облучения УЗ мощностью 2 *вт/см²* жесткость снижается на 0,3 *мг-экв/л*, после облучения мощностью 20 *вт/см²* — на 2,6 *мг-экв/л*. Облучение УЗ не меняет формы $CaCO_3$ (арагонит), выпадающей при нагревании воды до кипения, но размеры кристаллов арагонита резко уменьшаются (с 65—75 μ до 10—12 μ). Образующиеся осадки не кристаллизуются на поверхностях нагрева, а выпадают в виде тонкодисперсного шлама. В. Клячко

18400. **О термическом методе обработки питательной воды.** **Обрезков В. И.**, Безопасность труда в пром-сти, 1957, № 3, 26—28

Описаны условия, обеспечивающие надежную работу внутрикотловых термич. умягчителей в двужаротрубных котлах (выбор размеров желобов с учетом состава исходной воды, качество монтажа, равномерность питания котла и др.). Н. Субботина

18401. **Влияние пеногасителя на унос веществ с паром.** **Чен Н. Г.**, Научн. тр. Новочеркасский политехн. ин-т, 1957, 38 (52), 71—76

Установлено, что: 1) прибавление пеногасителя (П) к р-рам NaCl и Na_2SO_4, кипящим без вспенивания, в незначительной степени уменьшает унос их с паром; 2) прибавление П к р-рам NaCl и Na_2SO_4, содержащим неорганич. коллоид ($Mg_2(OH)_2CO_3$) и поэтому кипящим со вспениванием, но без пенистого переброса, приводит к увеличению солевого уноса, что доказывает защитную роль пенного слоя; 3) прибавление П к сильно пенящемуся р-ру, кипение которого сопровождается пенистым перебросом, резко снижает солевой унос. О. Мартынова

18402. **О щелочнобезопасных режимах котловой воды.** **Акользин П. А., Каган Д. Я., Кот А. А.**, Теплоэнергетика, 1957, № 6, 32—35

Рассмотрены условия применения режима чисто фосфатной щелочности (ФЩ) котловой воды для предупреждения межкристаллитной коррозии металла паровых котлов. В котлах без ступенчатого испарения ФЩ поддерживается, исходя из максим. конц-ии избыточных фосфатов $\leqslant 40$ *мг/л* PO_4^{3-} и миним. щел. числа ~ 9 *мг/л* NaOH. Контроль за ФЩ в котлах со ступенчатым испарением ведется по анализу котловой воды последней ступени испарения; избыток фосфатов должен составлять ~ 100 *мг/л* PO_4^{3-}. В котловой воде чистого отсека необходимо иметь 5—7 *мг/л* PO_4^{3-} и щел. р-цию по фенолфталеину. Успешное применение режима чистой ФЩ возможно при отсутствии повышенных присосов сырой воды в конденсаторах турбин и при хорошем качестве дистиллата испарителей. При подпитке котлов химически обработанной (не обессоленной) водой данный режим практически неосуществим. При необходимости понизить коэф. уноса SiO_2 рекомендуется сульфатнощелочной режим котловой воды [$Na_2SO_4 : NaOH \geqslant 5$ или ($Na_2SO_4 + NaCl$): $:Щ_{избыт} \geqslant 5$], позволяющий обеспечить безопасную работу котлов и при питании их химически обработанной водой. А. Мамет

18403. **Опыт применения полного химического обессоливания воды на промышленных установках.** **Прохорова А. М., Прохоров Ф. Г., Янковский К. А.**, Электр. станции, 1957, № 3, 80—83

Дано краткое описание принципиальных технологич. схем обессоливания воды, принятых в системе Мосэнерго. Приведены значения рабочей обменной емкости, уд. расходов реагентов и ур. расходов воды на отмывку для анионитов АН-2Ф и ЭДЭ-10П. Режим последовательной регенерации анионитных фильтров (сначала сильно-, а затем слабоосновного) сокращает уд. расход щелочи и снижает кремнесодержание обработанной воды. Эффект обескремнивания повышается также при подогреве воды (не выше 35° в виду возможного понижения стойкости анионитов). Габариты Н-катионитных фильтров 2-й ступени целесообразно уменьшить. Возможно упрощение схем обессоливания путем сокращения стадий обработки в зависимости от состава исходной воды, типа котлов и технологич. качеств ионитов. Н. Субботина

18404. **Обработка воды для заводнения нефтяных пластов.** **Слот, Клейтон, Элленбергер** (Water treatment in water flooding. Sloat B., Clayton J. M., Ellenberger A. R.), Producers Monthly, 1957, 21, № 6, 38—43 (англ.)

Обзор. А. Смирнов

18405. **Обработка воды, потребляемой на коксовых и коксохимических заводах.** **Уолш** (The treatment of water for use in coke oven and by-product plants. Walsh F.), Gas World, 1957, 145, № 3785, 45—48 (англ.)

В основном вода потребляется для питания паровых котлов и для целей охлаждения. Приведены краткие сведения о до- и внутрикотловой обработке воды и о стабилизации охлаждающей воды. А. Смирнов

18406. **Экономия воды в промышленности путем многократного ее использования в системах водоснабжения.** **Столл** (Industries practice water conservation by multiple use of supply systems. Stall J. B.), Water Works Engng, 1956, 109, № 8, 726 (англ.)

Отмечается целесообразность последовательного использования воды на различных предприятиях, из которых одни используют воду только для охлаждения, другие — для технологич. нужд или для питания котлов. Описаны 2 системы, работающие в течение ряда лет. Г. Крушель

18407. **Расчет расхода бытовых сточных вод при проектировании очистных сооружений для общественных учреждений.** **Федерик** (Sewage flow considerations in institutional treatment plant design. Federick Joseph C.), Public Works, 1957, 88, № 4, 112—114 (англ.)

На основе обследования госпиталей, тюрем, исправительных домов, школ и других учреждений приведены данные о режиме расхода СВ сравнительно с жилыми домами. В большинстве случаев среднесуточный расход СВ на 1 человека выше, чем на 1 жителя города (достигая ~ 1200 *л* в сутки). Изложены методы расчета расхода СВ указанных учреждений. С. Конобеев

18408. **Потребление кислорода при окислении различных органических соединений. Эккенфелдер, Реймонд, Лаурия** (Effect of various organic substances on oxygen absorption efficiency. Eckenfelder W. Wesley, Jr, Raymond Lawrence W., Lauria Donald T.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 11, 1357—1364 (англ.)

Приведены результаты лабор. исследований зависимости скорости окисления от конц-ии (в интервале 1 — 1000 *мг/л*) для декстрозы, мыла, лауринсульфокислоты, пептона, СВ бумажных и хим. предприятий. Получено подтверждение зависимости: $dc / dt = K_L (A / V) \times (C_S - C_L)$, где C_S и C_L — конц-ия насыщения O_2 и конц-ия O_2 в жидкости; A — площадь поверхности соприкосновения с воздухом; V — объем р-ра; K_L — коэф. диффузии. Скорость уменьшения конц-ии, близкая к скорости окисления, для различных в-в колеблется в широких пределах и убывает с ростом конц-ии примеси, особенно при конц-иях < 100 *мг/л*; при более высоких конц-иях — убывание затухает. Абсорбция O_2 убывает с повышением конц-ии взвешенных в-в. В. Разнощик

18409. **Детергенты в сточных водах. II. Мосс** (Detergents in sewage — II. Moss Henry V.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 4, 43—46, 53—54 (англ.)

Обзор по вопросам биохим. разложения алкилбензолсульфокислот, влияния фосфатов на процессы обработки воды и аналитич. определения синтетич. детергентов в воде. Часть I см. РЖХим, 1957, 42042. М. Лапшин

18410. **Использование прудов для очистки сточных вод в различных климатических условиях. Таун, Барч, Дейвис** (Evaluation of sewage lagoons under various climatic conditions. Towne W. W., Bartsch A. F., Davis W. H.), Municip. Utilities Mag., 1956, 94, № 11, 54, 56, 73, 75, 77—78 (англ.)

Предварительное сообщение о ведущемся в США изучении окислительных прудов (ОП). В районе Дакоты зимой в ОП глубиной под льдом > 30 *см* БПК исходных СВ снижается на 70—96%, число *Coli*-бактерий на 95,9—99,9%, конц-ия солей возрастает вследствие вымораживания воды. Ранней весной, когда усиливается распад отложений, в ОП создаются септич. условия. По мере развития водорослей конц-ия O_2 увеличивается в результате фотосинтеза. В исследованных ОП наблюдается значительное снижение БПК на протяжении всего года. Устройство и эксплуатация ОП различны в зависимости от климата. М. Губарь

18411. **К вопросу об обеззараживании сточных вод. Баданов М. И., Нурматов В. Н., Калинина Е. Ф., Синяшин Н. И.**, Вопр. краевой патол. АН УзССР, 1956, вып. 8, 164—167

Для обеззараживания СВ перед спуском их в водоем (после соответствующей механич. и биохим. очистки) предложены некоторые промышленные отходы — окислы азота (I), SO_2 (II) и формальдегид. Наиболее сильным дезинфицирующим действием в отношении кишечной, тифозной и дизентерийной палочек обладают I и II как в отдельности, так и при совместном присутствии. Эффективное обеззараживание СВ в лабор. условиях, было достигнуто при совместном воздействии I и II в конц-иях (соответственно) 74 и 46 *мг/л* и экспозиции $\geqslant$ 10 мин. В. Генкин

18412. **Сброс промышленных сточных вод в море. Эберман** (Disposal of wastes at sea. Eberman J. W.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 11, 1365—1370 (англ.)

Описана техника сброса в море СВ нефтехим. з-да, перекачиваемых на спец. судно и отвозимых на достаточное расстояние от берега. При правильном учете направления ветра и прибрежных течений нефтяная пленка не доходит до берега. Н. Ваксберг

18413. **Меры борьбы с образованием пересыщенных растворов сульфата кальция при нейтрализации серной кислоты известью. Парсонс, Орфорд** (Control of calcium sulfate supersaturation during lime neutralization. Parsons W. A., Orford H. E.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 11, 1392—1397 (англ.)

Для предотвращения отложения сульфата кальция в системах коммуникации рекомендуется добавление в процессе нейтр-ции твердой фазы $CaSO_4$. Исследования показали, что при использовании технич. извести более эффективно введение $CaSO_4$ после нейтр-ции СВ, а не в кислые СВ. При больших дозировках $CaSO_4$ это различие сглаживается. Уменьшение необходимого времени контакта и остаточной конц-ии Ca может быть достигнуто за счет увеличения дозы $CaSO_4$ до 30—60 *г/л*. Н. Субботина

18414. **Конструкция резервуаров для хранения радиоактивных сточных вод. Вильсон** (Design consideration of storage tanks for radioactive wastes. Wilson Edgar E.), Chem. Engng. Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 19, 153—157 (англ.)

Описаны сооруженные резервуары для хранения высококонцентрированных радиоактивных СВ. Емкость каждого резервуара ~ 4000 *м*³, высота 8—10 *м*, диам. ~ 25 *м*. Материал — углеродистая сталь. Резервуары заключены в бетонную оболочку. Тепловыделение СВ, обезвреживаемых путем длительной выдержки, ~ 250 *ккал/м³/час*. Осуществлено непрерывное охлаждение СВ при помощи системы змеевиков. На случай выхода из строя системы охлаждения резервуары снабжены обратными холодильниками. О. Мартынова

18415. **Обработка сточных вод буроугольных шахт с высокой концентрацией железа и углекислоты. Руммель** (Aufbereitung stark eisen- und kohlensäurehaltiger Braunkohlengrubenabwässer. Rummel Werner), Wasserwirtsch.-Wassertechn., 1957, 7, № 5, 183—187 (нем.)

На полупроизводственной установке изучалась очистка СВ, содержащих (в *мг/л*): Fe 68—110, Mn^{2+} 4,6, CO_2 150—200, SiO_2 30; pH 5,8; общая жесткость 5,4—7,5 *мг-экв/л*; карбонатная 0,04—0,07 *мг-экв/л*. Рекомендуется следующая схема. К СВ добавляется известковое молоко до pH 6,8—7,4. После 20 мин. выпавший $Fe(OH)_2$ окисляется в аэрационной части отстойника O_2 воздуха (время аэрирования 20 мин.). $Fe(OH)_3$ осаждается в радиальном отстойнике (время пребывания 2 часа). Осадок непрерывно перекачивается в резервуар для старения, откуда после 14 суток поступает на обезвоживание. В результате очистки достигается снижение конц-ии: Fe до 2—5, CO_2 до 20 *мг/л*. Содержащийся в СВ Mn^{2+} почти полностью остается в воде. Карбонатная жесткость повышается до $\sim 0,07$ *мг-экв/л*. Для удаления Mn^{2+} и оставшейся CO_2 СВ вторично обрабатываются известью до pH 8—8,5 и фильтруются через песчаный фильтр (скорость 10 *м/час*). При этом конц-ия Fe снижается до 0,1 *мг/л*. П. Кандзас

18416. **Как улучшена работа очистных сооружений на Краснодарском нефтеперерабатывающем заводе. Подольский М.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 4, 59—61

Для дополнительного отстаивания СВ после очистных сооружений в пойме р. Кубани создан (путем обвалования) пруд-отстойник площадью 14 000 *м*², глубиной 1,5—2 *м*, с продолжительностью пребывания СВ 2 суток. Конц-ия нефтепродуктов снижалась с 43—152 до 28—47 *мг/л*. Г. Марголина

18417. **Рациональное использование сточных вод молочных заводов. Кульман** (Zweckmäßige Verwertung von Molkerei-Abwasser. Kuhlmann F.), Fette. Seifen. Anstrichmittel, 1957, 59, № 4, 238—239 (нем.)

СВ молочных з-дов содержат значительное кол-во питательных в-в, необходимых для роста растений (в $г/м^3$): N 40, H_3PO_4 20, K 30, CaO 150. Рекомендуется их использование в с. х. (дождевание, орошение). Дождевание проводится только в вегетационный период, в остальное время применяется орошение. Автоматич. дождевальная установка состоит из решетки с прозорами 10—16 *мм*, сборного резервуара (емк. 1,5 $м^3$), насосов, напорного трубопровода и распределительной разборной сети с распылителями. Дождевание проводится свежей СВ. П. Кандзас

18418. Обработка сточных вод сахарных заводов и новые узаконенные предписания. Тибо (Le traitement des eaux residuaires de sucrerie et les nouvelles dispositions legales. Tibo Georges), Sucrerie belge, 1956, 75, № 11, 465—467 (франц.)

Приведена хронология постановлений об охране рек от загрязнений в Бельгии; рассмотрена возможность снижения расхода СВ сахарных з-дов; отмечена экономич. сторона проблемы. С. Яворовская

18419. Характеристика физико-химических явлений при метановом распаде осадка городских сточных вод. Возная Н. Ф., Научн. тр. Ленингр. инж.-строит. ин-та, 1957, вып. 25, 123—133

Исследования проводились в лабор. условиях при 32—35° в течение 280 суток. Интенсивность распада клетчатки резко увеличивается с наступлением метанового брожения. Процентное содержание альфацеллюлозы *D* в сухом в-ве осадка в зависимости от времени *t* (сутки) определяется ур-нием: $D = 12{,}9—0{,}150\ t$; то же для гемицеллюлозы: $C = 16{,}0—0{,}175\ t$. Жиры в условиях щел. брожения распадаются несколько быстрее, чем в условиях кислого брожения. Их процентное содержание в сухом в-ве осадка определяется ф-лой: $E = 14{,}6—0{,}022\ t$. Содержание общего азота увеличивается за счет накопления белковых в-в микроорганизмами. Наблюдалось снижение отношения *C/N*. Процентное содержание лигнина (негидролизуемых в-в) *F* и гуминовых в-в *L* изменяется согласно ур-ниям: $F = 13—0{,}018\ t$ и $L = 2{,}12 + 0{,}042\ t$. Л. Кривицкая

18420. Исследование переходного периода от мезофильного к термофильному брожению в метантенках. Шифрин С. М., Асс М. И., Научн. тр. Ленингр. инж.-строит. ин-та, 1957, вып. 25, 28—37

Исследования проводились в лабор. условиях и на действующем метантенке. В лабор. условиях т-ра сброженного мезофильного осадка была изменена с 32 до 56° в течение одних суток. Свежий осадок загружался в кол-ве 3,5% по отношению к сухому в-ву сброженного осадка. По мере созревания термофильного осадка нарастала газоотдача. В первые дни опыта резко увеличилось содержание CO_2 и снизилось содержание CH_4. На 24-й день состав газа стал обычным для нормально работающего метантенка. Переход от мезофильного брожения к термофильному не сопровождался нарушением нормального хода брожения. Созревание термофильного осадка продолжалось 33 суток. Иловая жидкость при термофильном процессе отличалась повышенным содержанием сульфидной серы, (8—12,8 *мг/л*, вместо 2,5 *мг/л* при мезофильных условиях), что свидетельствует о глубоком распаде органич. в-в. Исследования на действующем метантенке подтвердили результаты лабор. опытов. Время созревания термофильного осадка в производственных условиях 35 суток. Наблюдалось значительное уменьшение толщины корки (с 2,8 до 1,7 *м*) в основном за счет распада клетчатки. Переход от мезофильного брожения к термофильному в метантенке не вызывал какихлибо осложнений в эксплуатации. Л. Кривицкая

1842 П. Фильтровальная станция с устройством, амортизирующим влияние изменения расхода воды (Station filtrante à débit variable, en commande par l'aval, avec dispositif d'amortissement des variations de débit) [C. Chabal & Cie (Société en commandite par actions)]. Франц. пат. 116888, 14.05.56

Фильтры (Ф) присоединены к общему резервуару посредством труб, согнутых под прямым углом. Выходное отверстие труб внутри резервуара расположено на несколько более высоком уровне по сравнению с уровнем загрузки Ф. При расходе воды в сети, превышающем поступление ее с Ф, уровень воды в резервуаре падает и открывает отверстие трубопровода. При этом над фильтрующей загрузкой всегда остается слой воды. Если потребление воды меньше подачи ее с Ф, наполнение резервуара лимитируется поплавковым затвором, прекращающим подачу воды с Ф. Одновременно прекращается подача исходной воды на Ф. Таким образом высота столба воды на Ф ограничена определенными пределами, и скорость фильтрования не подвергается резким изменениям. Н. Ваксберг

18422 П. Устройство для удаления примесей из воды, протекающей по трубопроводу. Блоксма (Laite epäpuhtauksien erottamiseksi putkijohdon kautta kiertävästä nesteestä. Bloksma Romke). Фин. пат. 27935, 10.10.55

Трубы на фланцах прикрепляются к коробке, внутри которой находится фильтр. Коробка дополнительно снабжена трубкой для удаления отфильтровываемых примесей. М. Тойкка

18423 П. Метод и прибор для получения бидистиллята (Procédé et dispositif pour la production d'eau bidistillée) [Soc. An. des établissements A. Olier]. Франц. пат. 1111234, 23.02.56

С целью сокращения расхода энергии на перегонку воды предложен прибор, состоящий из 3 взаимосвязанных кипятильников. Исходная вода поступает в 1-й кипятильник, где нагревается паром от внешнего источника, конденсат которого служит питательной водой для 2-го кипятильника. Пар из 1-го кипятильника подогревает воду во 2-м кипятильнике, конденсат его служит питательной водой для 3-го кипятильника. Пар из 2-го кипятильника подогревает воду 3-го кипятильника, конденсат его, а также сконденсированные пары из 3-го кипятильника являются бидистиллатом. М. Губарь

18424 П. Метод регенерации ионитов. Эйкройд (Regeneration of ion-exchange material. Akeroyd Ewart Ingham) [The Permutit Co. Ltd., Stewarts & Lloyds Ltd. The Woodall-Duckham Vertical Retort and Oven Construction Co. (1920) Ltd.]. Пат. США 2754261, 10.07.56

Описана схема регенерации ионитов, используемых для выделения из СВ ценных примесей. Регенерирующий р-р и промывную воду делят на несколько порций. Регенерацию проводят последовательным пропуском каждой из них через ионит. Когда первая порция становится достаточно обогащенной удаляемыми ионами, ее подвергают соответствующей переработке, а взамен ее для регенерации ионита в качестве первой порции используют следующую за ней. А. Мамет

18425 П. Дренажная система для катионитных и других фильтров. Мейер (Manifold for water conditionig and filtering units. Meyer Kenneth E.) [Gulligan Inc.]. Пат. США 2743230, 24.04.56

Для катионитных и аналогичных фильтров предлагается дренажная система, представляющая собой щелеванную трубу, расположенную горизонтально над дном фильтра.

Примечание референта. Дренажные системы этого типа применяются в СССР с 1940 г. В. Клячко

18426 П. Удаление пленки, образующейся на электроде при электрохимическом обескремнивании воды. Ямамура, Коями (脱珪等を目的とする水の電気

20*

的處理に於ける電極被膜の除去方法. 山村利夫 小山創), [三菱化成工業株式會社, Мицубиси Касэй Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 340, 21.01.56

Для удаления пленки, образующейся на Al-электродах (главным образом на катоде) и состоящей в основном из Al, SiO_2, железа и других примесей, электрод нагревают в печи или на газовой горелке до 200—660° (но не выше, так как в противном случае плавится Al), в результате чего пленка легко отделяется механич. путем. Продолжительность нагревания: при 220—240° 20 мин., при 300—400° 15 мин., при 450° 10 мин. При $D \sim 1$ *ма/см²* напряжение в ванне при использовании нового катода составляло (в *в*): спустя 1 мин. 12,1, через 3 мин.— 12,4, через 5 мин.— 12,4; при использовании старого обработанного катода оно оставалось постоянным, равным 12,3 *в*. Эффективность удаления SiO_2 новыми и обработанными электродами одинаковая. В. Зломанов

18427 П. Способ и устройство для очистки воды от масел. Браун, Эллис (Water purification process and apparatus. Brown James S., Ellis Max M.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2766203, 9.10.56

Удаление масел флотацией (после введения в воду соответствующих реагентов) ведется в многосекционном аппарате, в котором очищаемая вода через отверстия в стенках секций проходит последовательно через верхнее сечение всех секций. Одновременно в нижние части секций подается очищ. вода через спец. перфорированные трубки, расположенные перпендикулярно направлению движения очищаемой воды. В. Клячко

См. также: Анализ K^+ 17619; Ca^{2+} 17619; жесткость 17618; Al^{3+} 17548; NO_2^- 17573; SO_4^{2-} 17588, 17589, 17591, 17592; F^- 17595—17597; O_2 17583; CO_2 17475; фенолы 17645, 17646. Св-ва примесей: скорость абсорбции O_2 18225. Внутрикотловые процессы: растворимость в системе Ca, Mg ‖ CO_3, $SO_4 - H_2O$ 17044; фосфаты Ca^2 17310. Иониты: равновесия в тройных системах 17259; избирательная адсорбция 17260; обменная емкость сульфоуглей 17261; коэф. самодиффузии ионов в ионитах 17262; проницаемость мембран 17269; регенерация анионитов 17270; синтез 19874. Коррозия: Fe при высокой т-ре 18289; теплообменников 18290; паросилового оборудования 18294; паровых котлов 18295; конденсаторных трубок 18309; защита паровозных котлов 18343. Утилизация и удаление отходов: сульфитные щелоки 19377. Водоемы и водотоки: поведение нафтеновых к-т в природных водах 17487. Аппаратура и к-и. приборы: автомат. регулирование установок водоподготовки 18274, пластмассы в паро- и теплосиловом произ-ве 19759

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

18428. Меры предосторожности при переработке химического сырья. Штрунц (Gefahren bei der Verarbeitung chemischer Rohstoffe. Strunz W.), Schweiz. Maschinenmarkt, 1957, 57, № 33, 23—25 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 62777

18429. Обращение с химикалиями. Вюльферт (Omgang med kjemikalier. Wülfert K.), Farg. og kjemikal., 1957, 6, № 7—8, 307—308, 311—312, 331—332; № 9, 351—352, 355 (норв.)

Приведены токсич. свойства и указаны меры предосторожности при обращении с $AgClO_2$, $Pb(ClO_2)_2$, $HClO$, $HClO_3$, $KClO_3$, Cl_2O, Cl_2O_6, $COCl_2$, $COBr_2$, HJO_3, J_2O_5, Mn_2O_7, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, $Fe(CO)_5$, $Al_2(CoO_4)$, Co_3O_4 и др. К. Герцфельд

18430. Профессиональные отравления металлами. Лоб (Les intoxications professionnelles par les métaux. Lob Marc), Praxis, 1957, 46, № 6, 121—15 (франц.)

Изложен доклад, сделанный в Лозанне для федеральных фабричных санитарных инспекторов, о профессиональных отравлениях металлами при их добыче и применении в пром-сти Швейцарии (симптоматика, лечение, профилактика, действие на кожу, канцерогенность, диагностика хронич. отравлений и др.). Н. Кулагин

18431. Канцерогенные вещества в химической промышленности. Винглер (Cancerogene Stoffe in der Chemischen Industrie. Wingler A.), Arzneimittel-Forschung, 1957, 7, № 7, 391—396 (нем.; рез. англ.)

Описаны наиболее опасные канцерогенные в-ва, применяющиеся в хим. пром-сти (каменноугольный деготь и продукты его перегонки, бензпирен, дибензпирен, полициклич. углеводороды, ароматич. амины, азокраски, As, Cr и др.). Статистически показано, что первое место по частоте среди профессиональных раков занимает рак мочевого пузыря, обусловленный воздействием ароматич. аминов, второе — рак кожи. За 50 лет в мире зарегистрировано 3000—4000 случаев профессионального рака (исключая рентгеновский). Роль бензпирена, содержащегося в табачной смоле и в воздухе городов, в возникновении рака легкого у населения не выяснена. Профилактика профессиональных раков: исключение контакта с канцерогенными в-вами, герметизация аппаратуры, ежедневная смена одежды и белья, систематич. контроль мочи у работающих с бензидином. К. Никонова

18432. Профессиональный рак кожи. Турен (Berufluch verursachte Krebse der Haut. Touraine A.), Berufsdermatosen, 1957, 5, № 2, 49—70 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны причины возникновения (механич., термич., хим. воздействия, радиоактивные в-ва), благоприятствующие факторы, латентный период, локализация, клинич. и гистологич. картина, гипотезы механизма образования 2 групп профессионального рака кожи: посттравматич. и обусловленного местным хронич. воздействием фактора. Подчеркнута роль индивидуальных особенностей организма в возникновении заболевания. Профилактика раковых поражений кожи: уменьшение контакта с канцерогенными в-вами, проверка канцерогенности смазочных масел, добавление к ним хлорэтиламина, ланолина и др., пользование защитной, часто сменяемой одеждой, тщательная очистка кожи, систематич. врачебный контроль. Автор считает, что опасность профессионального рака кожи преувеличена. К. Никонова

18433. Вопросы техники безопасности в аналитических и научно-исследовательских лабораториях пищевой промышленности. Бырлэдяну (Cu privire la unele măsuri de tehnica securității în laboratoarele de analiză şi cercetări din industria alimentară. Bîrlădeanu H.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 3, 19—20 (рум.)

Правила техники безопасности при проведении некоторых операций в лабораториях (перегонка, работа под давлением и вакуумом и др.), а также правила хранения реактивов. З. Хаимский

18434. О структуре и применении поглотителей окиси углерода. Хомяков (O budowie i użytkowaniu pochłaniaczy na tlenek węgla. Chomiakow Aleksander), Ochrona pracy, 1956, 10, № 7, 26—3 (польск.; рез. русск.)

Приведены технич. условия на CO-содержащую газовоздушную смесь, направляемую в поглотители для адсорбции CO. Содержание в смеси (в об.%): $CO \leqslant 2$, $CO_2 \leqslant 3$ (при условии, что $CO + CO_2 \leqslant 4$), $O_2 \geqslant 17$,

относительная влажность смеси 85%, т-ра 45°. Состав поглотителя (в вес.%): MnO_2 50, CuO 30, Co_2O_3 15, Ag_2O 5. При скорости смеси 30 *л/мин* и начальном содержании CO 2% состав ее в газе после поглотителя составляет 0,05%. Е. Бржевская

18435. **Бетоны для защиты от радиоактивных излучений. Миронов С. А., Пономарев К. К.** (Beton do ochrony przed promieniowaniem jonizującym. Mironow S. A., Ponomariow K. K.), Przegl. budowl., 1957, 29, № 9, 350—354 (польск.)

Перевод см. РЖХим, 1957, 10715.

18436. **Метод определения содержания паров тритиевой воды в воздухе. Зиглер, Швебел** (Technique for monitoring tritiated-water vapor in air. Ziegler C. A., Schwebel A.), Nucleonics, 1957, 15, № 1, 64 (англ.)

Разработан простой метод определения паров HTO в воздухе. Воздух вводят в ионизационную камеру объёмом 250 *мл* и измеряют ионизационный ток при помощи вибрационного электрометра. Камеру предварительно калибруют по пробам воздуха с известным содержанием HTO. Во избежание хим. р-ции HTO со стенками камеры и электродом их покрывают слоем Au. В качестве изолятора применен тефлон, слабо адсорбирующий воду. Миним. измеримая конц-ия HTO $2 \cdot 10^{-5}$ μ *кюри/мл* воздуха. Ошибка при определении $<10\%$. Библ. 7 назв. В. Левин

18437. **Допустимые дозы излучения и методы защиты от него. Предмерский** (Megengedhető sugárdózisok, sugárvédelmi módszerek. Predmerszky Tibor), Magyar energiagazd., 1956, 9, № 9, 343—347; 358 (венг.)

Приводятся допустимые дозы радиоактивного излучения. Описываются измерительные приборы и мероприятия по технике безопасности при эксплуатации атомных реакторов. Д. Пюшпеки

18438. **Закрепление и извлечение продуктов распада, заражающих различные почвы и глины. I. Sr 90, Y 91, Ru 106, Cr 137 и Ce 144. Нисита, Ковалевский, Стин, Ларсон** (Eixation and extractability of fission products contaminating various soils and clays: I. Sr90, Y91, Ru106, Cs137, and Ce144. Nishita H., Komalewsky B. W., Steen A. J., Larson K. H.), Soil Sci., 1956, 81, № 4, 317—326 (англ.)

Заражение почвы продуктами распада (ПР), образовавшимися в результате проведения испытания атомных бомб, представляет опасность для растительного и животного мира, размеры которой зависят от кол-ва и характера проникших в почву ПР. Изучалась степень закрепления и возможность извлечения некоторых долговечных и менее долговечных ПР из почв и глин посредством выщелачивания из них ПР водой и различными р-рами. П. Зильберфарб

18439. **Определение концентраций фтора в воздухе посредством экспозиции известкованного бумажного фильтра. Робинсон** (Determining fluoride air concentration by exposing limed filter paper. Pobinson Elmer), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, 18, № 2, 145—148 (англ.)

Описывается методика и приводятся результаты измерения содержания F в приземном слое атмосферного воздуха. Пропитанные насыщ. р-ром извести, не содержащей F, и высушенные в печи кружки ватманской бумаги диам. 12,5 *см* экспонировались от 3 до 11 дней на открытом воздухе (при отсутствии дождя), после чего ионообменным методом определялось кол-во связанного известью F. Одновременно конц-ия F определялась промывкой воздуха в лабор. скруббере. Даны табличные результаты опытов, показавшие, что новая методика пока пригодна лишь для качеств. оценки содержания F в атмосфере. Ю. Скорецкий

18440. **Защита от окиси углерода. Бауэр** (Ochrana proti kysličníku uhelnatému. Bauer Miroslav), Bezpečn. a hyg. práce, 1957, 7, № 6, 177—178 (чешск.)

Описаны устройство и принцип действия промышленной каталитич. камеры для сжигания CO. Т. Бржевская

18441. **Обнаружение двуокиси серы и контролирование ее выделения. Фейнер, Марлоу** (Sulfur dioxide exposure and control. Feiner Benjamin, Marlow Sidney), Indian Pulp and Paper, 1956, 11, № 2, 112—116 (англ.)

Приведены результаты определения конц-ии SO_2 в атмосфере производственных помещений целлюлозно-бумажных предприятий США и мероприятия по изменению технологич. процессов с целью уменьшения выделения SO_2 в атмосферу. Л. Михеева

18442. **Контролирование выделений двуокиси серы и других вредных веществ (хлора, известковой и соляной пыли). Фейнер, Марлоу** (Sulfur dioxide exposure and control — exposure to other hazardous materials, i. e. chlorine gas, lime and salt cake dust. Feiner Benjamin, Marlow Sidney), Paper Ind., 1956, 38, № 1, 37—40 (англ.)

Определены участки выделения SO_2, Cl_2, известковой и соляной пыли в произ-ве бумажной массы и разработаны мероприятия по сокращению их выделения. В. Уфимцев

18443. **Острое ингаляционное отравление парами ртути. Кадлец, Выскочил** (Akutní inhalační otrava rtuťovými parami. Kadlec Karel, Vyskočil Jiří), Pracovní lékař., 1957, 9, № 3, 221—223 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описано 4 случая острого ингаляционного отравления парами Hg, происшедшее в лаборатории при сушке Hg. Симптомы: сильные головные боли, «мухи» перед глазами, дрожь, повышение т-ры (до 39° через несколько часов), сердцебиение, потливость конечностей, тяжесть и боли за грудиной, обложенный язык, слюнотечение, в тяжелом случае — кровавый понос, поражение печени (через 5 лет у отравленной отмечалась бессонница, тремор рук, изменение почерка, затруднения при мочеиспускании и др.), поражение почек и легких не отмечено. Лечение: 2,3-димеркаптопропанол, вливание глюкозы, девенана, кофеина, витаминов группы B, Целаскона. Т. Бржевская

18444. **К профилактике отравления свинцом. Опыты с ингаляцией различных химических веществ. Нимёллер** (Zur Prophylaxe der Bleivergiftung. Inhalationsversuche mit verschiedenen Chemikalien. Niemöller H. K.), Dtsch. med. Wochenschr., 1957, 82, № 18, 738—740 (нем.)

Показано влияние ингаляций электроаэрозолей р-ров Ca, цитрата Zr, цитрата Na и Na-метионина на содержание гемоглобина и базофильнозернистых эритроцитов в крови рабочих с признаками Pb-интоксикации. Приведен сравнительный материал об изменении содержания гемоглобина, базофильнозернистых эритроцитов, кол-ва Pb в крови и порфирина в моче под влиянием ингаляций обычного аэрозоля и электроаэрозоля Na-метионина. Сделан вывод о преимуществе ингаляций Na-метионина в форме электроаэрозоля в профилактике Pb-интоксикации. К. Никонова

18445. **Два случая тяжелого отравления таллием, излеченные тиоацетамидом. Йошпа, Батков** (Dwa przypadki ciężkiego zatrucia talem wyleczone tioacetamidem. Joszpa Olga, Batko Bronisław), Polski tygod. lekar., 1957, 12, № 5, 179—181 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны 2 случая тяжелого отравления Tl (отрава для крыс). Отмечались сильные боли в области живота, психические расстройства, сильные боли в нижних конечностях, онемение пальцев рук и ног, повышен-

ная чувствительность кожи, ускорение пульса, повышение кровяного давления, анурия (до 3 дней), желтуха, интенсивное выпадение волос; электрокардиографически — повреждение сердечной мышцы; в крови — уменьшение содержания гемоглобина (до 60%), лейкоцитоз (до 11 000); в моче — присутствие Tl. После безуспешного применения 2,3-димеркаптопропанола, витамина B_1, стрихнина, переливания крови был применен в обоих случаях тиоацетамид (I) (внутривенное вливание 2 *г* I в физиологич. р-ре, затем каждые 2—4 дня — по 1—2 *г* I). Уже в день первого вливания отмечено выделение мочи, уменьшение болей, упорядочился сон, пульс и кровяное давление вернулись к норме. Последующие контрольные анализы не обнаружили Tl в моче. Больные выписаны в хорошем состоянии на 52-й и 24-й день. Т. Бржевская

18446. **Острая интоксикация при поступлении бензола в желудок. Выздоровление наступило после переливания крови. Деро, Фильбер** (Intoxication aiguë par ingestion de benzène. Guérison par l'exsanguino-transfusion. Dérot M., Philbert M.), Bull. et mém. Soc. méd. hôpitaux Paris, 1956, **72**, № 31—33, 1035—1037 (франц.)

Описан редкий случай острой интоксикации бензолом (I), возникшей в результате приема полустакана **I внутрь.** В первые же часы после приема I наступило состояние глубокого наркоза, обнаружены полиглобулия (5,9 млн. в 1 *мм*³) и лейкоцитоз (18,5 тыс. в 1 *мм*³) при весьма незначительных изменениях функций печени и почек. Выздоровление наступило после массивного кровопускания с одновременным переливанием крови (4 *л*). Н. Кулагина

18447. **Материалы к гигиенической оценке акролеина как атмосферного загрязнения. Плотникова М. М.,** Гигиена и санитария, 1957, № 6, 10—15 (рез. англ.)

Установлено, что в воздухе около олифоварочного з-да на расстоянии 1000 *м* конц-ия акролеина (I) 0,64 *мг/м*³. Порог обонятельного ощущения у людей (по методу, предложенному Комиссией по установлению предельно допустимых конц-ий атмосферных загрязнений) 0,8 *мг/м*³ I, порог изменения оптич. хронаксии 1,75 *мг/м*³, порог изменения ритма и амплитуды дыхательных движений 1,5 *мг/м*³, порог рефлекторного действия I на кору головного мозга 0,6 *мг/м*³. При 2 *мг/м*³ I снижал световую чувствительность, при 0,8—0,6 *мг/м*³ — повышал. В качестве предельно допустимой разовой конц-ии I предлагается 0,3 *мг/м*³. Рекомендовано увеличить санитарно-защитную зону вокруг олифоварочных з-дов. Т. Бржевская

18448. **Современное положение в отношении силикоза у рабочих ртутных рудников в Амиата. Барси** (Lo stato attuale della silicosi nei minatori di mercurio del monte Amiata. Barsi Claudio), Rassegna med. industr., 1957, **26**, № 1, 74—86 (итал.)

При медицинском обследовании (1943—1954 гг.) 1400 рабочих ртутных рудников в Амиата у 518 обнаружен силикоз. 40 заболевших работали в условиях влажного способа добычи и обработки (всего на этом участке работало ~ 700 человек). Остальные работали на сухой добыче. Во влажном воздухе содержалось 75—320 частиц пыли в 1 *мл* (размер 2—4 μ), в сухом — 2355—3110. У рабочих по сухой добыче силикоз протекал в более легкой форме. Статистич. исследования не установили связи силикоза с туберкулезом. Однако туберкулез приводил к ухудшению течения процесса: всего зарегистрировано 25 смертельных исходов; > 50% умерших были больны туберкулезом. Н. Соловьева

18449. **Законы и постановления по борьбе с загрязнением воздуха в разных странах и состояние техники обеспыливания на цементных заводах. Илефельдт** (Předpisy různých států o znečišťování ovzduší a stav techniky odprašování v cementárnách. Ihlefeldt H.), Stavivo, 1957, **35**, № 3, 89—95 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Рассматриваются законодательство по обеспыливанию воздуха в Англии, Франции, Голландии, СССР и США и техника обеспыливания на цементных з-дах В ГДР (Дюссельдорф). Автором проведено ~ 1000 анализов воздушной среды у 300 цементных печей с разными системами обеспыливающих устройств и без них. Наиболее эффективными считаются средние (диам. 400—1500 *мм*) и малые циклоны, соединенные в комплекты по 4—60 шт. (эффективность пылеулавливания в средних 85—95% и в малых 90—96%). Т. Бржевская

18450. **Техника перемещения материалов и борьба с пылью и дымом. Сомерс** (Materials-handling engineering in dust and fume control. Somers J. C., Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № SA-86, 7 pp., ill.) (англ.)

Обсуждаются факторы, относящиеся к проектным решениям, обеспечивающим работу промышленных предприятий без выделения пылей, дымов и неприятных запахов. Помимо вопросов вентиляции и выбора газоочистительного оборудования, при проектировании предприятий особое внимание должно уделяться технике перемещения материалов (мелкие твердые частицы, пары или газы), исключающей запыление или задымление атмосферы. Рассматривается влияние скорости перемещения материалов и виды транспортного оборудования. Даны характеристики пылей и дымов, влияние размеров их частиц на эффективность и производительность пылеуловителей. Описаны методы удаления уловленной пыли, местоположение газоочистительных устройств. Приведены характеристики газоочистительного оборудования: циклонов, матерчатых фильтров, мокрых пылеуловителей, диафрагменных промывателей, электрофильтров, скрубберов, мокрых циклонов, пенных аппаратов. Ю. Скорецкий

18451. **Предотвращение загрязнения атмосферы. Хаген-Смит** (Studies on air-pollution control by Southern California Edison Company. Haagen-Smit A. J., Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № SA-59, 7 pp.) (англ.)

В атмосфере Лос-Анжелоса часто наблюдается облачная дымка, раздражающая слизистые оболочки глаз, которая образуется фотохим. окислением органич. загрязнителей атмосферы под действием солнечной радиации и при участии NO_2 и SO_2. Главный источник загрязнений — выхлопные газы автомобилей и продукты сжигания газа и нефти. Суммарный суточный выброс в атмосферу составляет ~ 2000 *т*, в том числе (в *т*): NO_2 700; SO_2 600; пыли 200. Характеристика дымовых газов: скорость в устье трубы 7 *м/сек*; т-ра на выходе 365°; содержание твердых нерастворимых в-в 125 *мг/нм*³; растворимых 275 *мг/нм*³; водяного пара 9,4%; SO_3 20 ч. на млн.; SO_2 945 ч. на млн.; NO_2 670 ч. на млн.; CO 14,6%; N_2 82,4%. Приводятся сравнительные характеристики методов очистки газов от SO_2 и NO_2 (известковый, аммиачный, ксилидиновый, этаноламиновый, сульфитнатриевый и др.). Ю. Скорецкий

18452. **Загрязнение атмосферного воздуха и здоровье населения. Лекция 1. Проблема больших городов. Дринкер** (Air pollution and the public health. Lecture 1. The problem of great cities. Drinker Philip), J. Roy. Inst. Public Health and Hyg., 1957, **20**, № 7, 211—231 (англ.)

Приводятся данные о росте уд. плотности населения промышленных районов США, Англии и Бельгии за последние столетия. Рост спроса на энергию, источ-

ники ее получения. Природные источники загрязнения атмосферы (ЗА). Промышленные источники ЗА (отходящие газы предприятий, дымка в атмосфере от окисления выхлопных газов автотранспорта и проч.). Конц-ии твердых ЗА (1—4 *мг/м*³) в сильные туманы. Температурные инверсии. Описание метеорологич. условий, течения и последствий туманов — бедствий в долине Мёз (Бельгия), в 1930 г., в Доноре (США) в 1948 г. и в Лондоне в 1952 г., повлекшего ~12 000 смертельных исходов. Библ. 16 назв. Ю. Скорецкий

18453. Борьба с пылеобразованием на предприятиях. Харт (Het bestrijden van stofverspreiding in de industrie. Hart H. 't.), Mens en onderneming, 1953, 7, № 5, 368—383 (гол.)

Описание приборов для определения запыленности воздуха и конструкций пылеулавливающих установок. К. Герцфельд

18454. Отчет лаборатории о загрязнении атмосферного воздуха в Лос-Анжелосе. Стивенс (Air Pollution Lab reports from Los Angeles. Stephens Edgar R.), J. Franklin Inst., 1957, 263, № 4, 349—350 (англ.)

Приводится краткое сообщение о положительных результатах опытов по проверке гипотезы о механизме образования озона (I) в естественном тумане при взаимодействии NO_2 с органич. соединениями под влиянием солнечного света. Обнаружено, что одновременно с I образуется пероксиацилнитриты (II) — продукты взаимодействия HNO_3 (выделяющейся наряду с атомарным кислородом при разложении NO_2) с органич. соединениями типа диацетила (III). Если бы HNO_3 не взаимодействовала бы с III, образуя II, она бы реагировала с I, причем конц-ия последнего в атмосфере значительно понижалась бы. II медленно разлагается под влиянием солнечного света с выделением NO_2, снова начинающей цикл. Приведен спектр поглощения II в ИК-области и даны схемы подвижной лабор. установки для обнаружения соединений различного состава в естественном тумане. Ю. Скорецкий

18455. Обеспыливание дробильно-размольных цехов. Гервасьев А. М. В сб.: Пром. вентиляция. Вып. 6. Свердловск, Металлургиздат, 1957, 5—16

Обобщение опыта Свердловского ин-та охраны труда и анализ технич. и организационных мероприятий, приведших к резкому снижению запыленности воздуха размольных цехов динасовых з-дов с 1000—1500 *мг/м*³ в 1947 г. до 1,5—2,0 *мг/м*³ в настоящее время, что снизило в 20 раз заболевания силикозом среди рабочих этих цехов. Основные мероприятия: 1) поддержание постоянной (2%) влажности измельчаемого материала, 2) герметизация технологич. оборудования, 3) аспирация мест пылеобразования, 4) влажная уборка осаждающейся пыли при непрерывном поддержании полов во влажном состоянии, 5) правильная эксплуатация обеспыливающих устройств и контроль запыленности воздуха. Ю. С.

18456. Применение бентонита в качестве флокулирующего агента для уменьшения запыленности атмосферы при подземных работах. Бальдини (Applicabilita' della bentonite quale agente flocculante per diminuire la polverosita' degli ambienti di lavoro sotterranei. Baldini Giovanni), Med. lavoro, 1956, 47, № 6—7, 398—415 (итал.; рез. англ., нем.)

В связи с опасностью вдыхания пыли SiO_2, возникающей при бурении, и недостаточной эффективностью борьбы с запыленностью, достигаемой смачиванием пород водой, обсуждается целесообразность добавления бентонита (Б) к воде, вводимой в породу. Микрофотографии частиц пыли, осевших на стекле при бурении в случае применения инъекционной массы, содержащей 10% Б, показывают уменьшение числа частиц и увеличение их размеров вследствие слипания. Для частиц > 0,2 μ число их в 1 *см*³ уменьшается с 2000 до 1000, что снижает вредность, связанную с вдыханием пыли. Испытания Б проводились как в полевых, так и в лабор. условиях. Е. Биллиг

18457. Пенотушение пожаров горючих жидкостей. Зедник (Hašení požárů hořlavých kapalin pěnou. Zedník Milan), Protipož. techn., 1957, 5, № 6, 108—109 (чешск.)

Описаны методы тушения пожаров пеной, получаемой при хим. взаимодействии компонентов и механич. способом. Е. Стефановский

18458. О пожароопасности нитролаковых остатков. Хейнрих (Zur Frage der Feuergefährlichkeit von Nitrolackresten und Maßnahmen zur Verhütung dieser Gefahren. Heinrich O.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1956, 24, № 10, 245—247 (нем.)

Характеристика нитролаков во взаимосвязи с их пожароопасностью. Противопожарные мероприятия при работе с нитролаками. Особое внимание обращается на необходимость удаления самовозгорающихся остатков нитролаков. Б. Шемякин

18459. Влияние растворимого стекла на устойчивость пены. Борисихина В. И., Чернышева С. А., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 14—18

Новый пенопорошок для зарядки огнетушителей содержит вместо бикарбоната Na природный мел. Порошок лакричного корня заменен порошком солодового ростка (отход пивоваренных з-дов). Изучены свойства нового пенопорошка. Приведены результаты влияния добавки растворимого стекла (РС) на устойчивость пены. Установлено, что добавка РС к пенопорошку способствуют устойчивости пены, полученной как механич. путем, так и при хим. взаимодействии компонентов. Наибольшая устойчивость пены достигается при добавке РС в кол-ве 4—6% от веса порошка. И. Лекае

18460. Огнетушение галогенированными углеводородами. Тюпкер (Halogeen koolwaterstoffen voor brandblussing. Tupker P. J.), Bedrijf en techn., 1957, 12, № 281, 418 (гол.)

Обзор методов пожаротушения с применением галогенированных углеводородов. К. Герцфельд

18461. Галогенированные углеводороды как средство для пожаротушения. Кауфхольд (Halogen-Kohlenwasserstoffe als Löschmittel. Kaufhold F.), VFDB-Zeitschrift, 1957, 6, № 3, 118—122. Diskuss., 122—124 (нем.; рез. англ., франц.)

Применение галогенированных углеводордов (ГУ) для тушения пожаров имеет ряд преимуществ по сравнению с другими огнегасительными средствами. ГУ обладают низкой т-рой замерзания (до —100°) и неэлектропроводны. Однако применение ГУ ограничено вследствие образования токсич. соединений при разложении ГУ при высоких т-рах, коррозионного действия и сравнительно высокой стоимости. Приводятся тепло-физ. и токсич. свойства некоторых ГУ (CCl_4, CH_3Br, CHF_2Br, CF_2Br, CH_2Br_2, CF_3Br). Указаны области применения отдельных ГУ. Я. Дозорец

18462. Состав, свойства и область применения сухих порошков для огнетушения. Шейхль (Arten, Wirkungsweise und Anwendungsgrenzen von Trockenlöschpulver. Scheichl L.), VFDB-Zeitschrift, 1957, 6, № 3, 111—117. Diskuss., 117 (нем.; рез. англ., франц.)

Порошки (П) применяются для тушения пожаров класса A, B, C. Состав порошков: $NaHCO_3$, песок, $(NH_4)_2SO_4$, серная пудра. Важным условием для применения П является его текучесть, что дает возможность подавать его к месту пожара сжатым воздухом через шланги со спец. наконечниками на расстояние до 30 *м*. П смешивается с различными добавками

(в кол-ве 0,5—2%), предохраняющими его от увлажнения и слеживания. Я. Дозорец

18463. **Взрыв нитрата аминогуанидина.** Копман (Explosie van aminoguanidinenitraat. Koopman H.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 9, 97—98 (гол.)

Взрыв нитрата аминогуанидина произошел при выпаривании р-ра последнего досуха в круглодонной колбе в вакууме на паровой бане. Осколки колбы пробили оконные стекла на расстоянии нескольких *м* от места взрыва. Обычно эта операция не влекла за собой взрыва и причины последнего остались невыясненными. К. Герцфельд

18464. **Техника безопасности в производстве винилацетилена.** Пржада (Bezpečnost práce při výrobě vinylacetylenu dimorací acetylenu. Přáda Otakar), Chem. prûmysl., 1957, 7, № 6, 307—308 (чешск.)

Описываются мероприятия по технике безопасности, предотвращающие взрывчатый распад ацетилена при получении из него винилацетилена (автоматизация контроля т-ры и давления процесса и проч.). При повышении давления в реакторе до 1,5 *атм* подача ацетилена автоматически прекращается. Е. Стефановский

18465. **Взрывы пыли в сахарной промышленности.** Вегнер (Staubexplosionen in der Zuckerindustrie. Wegner A.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 5, 219—222 (нем.; рез. англ., франц.)

Перечислены случаи взрывов сахарной пыли на немецких з-дах, в частности при хранении сахара в бункерах, рассмотрены причины взрыва и рекомендованы мероприятия к их предотвращению. Н. Гарденин

18466. **Предотвращение взрывов на предприятиях искусственных удобрений и кормов.** Грайндрод (Explosion protection in fertiliser and cattle food factories. Grindrod John), Fertil. and Feed. Stuffs J., 1957, 47, № 7, 293—295 (англ.)

Рассмотрены мероприятия по предотвращению взрывов смесей горючих газов, паров летучих р-рителей и пылей с воздухом, основанные на применении системы детекторов, обнаруживающих местное быстропротекающее повышение давления, и огнегасящих устройств (ОУ), срабатывающих за короткий промежуток времени. ОУ подают преимущественно азот за 150 млсек, а детектор срабатывает при повышении давления от 0 до 0,02 *ат* за 7 млсек. Приведены схемы установок для измельчения серы и др., снабженные детекторами и ОУ. М. Фишбейн

18467. **Новые пути улучшения воздуха в вентилируемых и кондиционируемых помещениях.** Петер (Neue Wege zur Luftverbesserung in belüfteten und klimatisierten Räumen. Peter K.), Sanit. Technik, 1957, 22, № 9, 353—355 (нем.)

Описаны системы кондиционирования с нейтрализацией дурнопахнущих в-в, накапливающихся в воздухе, путем добавки к нему приятно пахнущих в-в — дезодорантов. Приведены схемы установок, применяемых в американской и немецкой практике. Я. Дозорец

18468. **Вентилирование помещений для электролиза.** Клеричи (Aereazione delle sale di elettrolisi. Clerici Guido), Ingegnere, 1956, 30, № 8, 765—767 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассматриваются условия взрывобезопасности цехов электролиза воды и проблема устранения вредных испарений. Я. Лапин

18469. **Кондиционирование воздуха на предприятиях фармацевтической промышленности.** Страх (Úprava vzduchu ve farmaceutické výrobě. Strach Josef), Českosl. farmac., 1957, 6, № 6, 330—334 (чешск.)

Характеристика требований, предъявляемых к атмосфере различных цехов, описание кондиционирующих устройств и их эксплуатации. Е. Стефановский

18470. **Расчетные наружные условия для системы кондиционирования воздуха и вентиляции.** Успенская Л. Б., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 9, 11—14

Использование $t-\varphi$ (т-ра — относительная влажность) диаграмм наружного климата с целью получения данных для расчета систем кондиционирования воздуха и вентиляции. В качестве примера приведены $t-\varphi$-диаграммы наружного климата Ленинграда. И. Лекае

18471. **Упругость пара и испарение веществ в подвижном воздухе.** Мацак В. Г. Гигиена и санитария, 1957, № 8, 35—42

Приведены данные об упругости паров и скорости испарения в подвижном воздухе органич. и неорганич. в-в (в том числе токсич. в-в) и даны номограммы, пригодные для определения упругости насыщ. паров х. ч. в-в. Разработан метод подсчета скорости испарения различных в-в в подвижном воздухе. Данные могут быть использованы для расчета промышленной вентиляции. И. Лекае

18472. **Нагревание ИК-лучами.** Мак (Infra-red heating has many specialized advantages. Mack Edwin S.), Industr. Gas, 1957, 35, № 12, 6—9, 20 (англ.)

Описаны устройства для нагревания производственных помещений ИК-лучами. А. Ровинский

18473. **Новый вид кислото- и щелочезащитных рукавиц.** Найман И. М., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 300

Кислото- и щелочестойкие рукавицы «КР» изготовляются из хлопчатобумажной ткани, пропитанной пленкообразующим составом, устойчивым к агрессивным в-вам. Состав содержит латекс СК и смоляной латекс СВХ-1 или СВХ-М. Покрытие хлопчатобумажной ткани этим составом, помимо стойкости к воздействию агрессивных в-в, придает ей эластичность и устойчивость к многократным изгибам, а также повышает ее сопротивление истиранию и разрыву. Рукавицы из ткани, обработанной этим составом, обладают высокими эксплуатационными качествами и служат в 3—4 раза дольше, чем обычные суконные рукавицы. И. Лекае

18474 К. **О так называемом неспецифическом действии промышленных ядов. (Значение работ с химически вредными веществами в этиологии общей заболеваемости).** Фридлянд И. Г. М., Медгиз, 1957, 152 стр., 4 р. 40 к.

18475 К. **Техника безопасности при производстве вискозного волокна, целлофана и капронового шелка.** Артеменко М. А. М., Гизлегпром, 1957, 142 стр., илл., 5 р. 75 к.

18476 П. **Метод охраны рабочих, работающих у батарей коксовых печей во время движения выталкивателя и комплексных машин на коксовых заводах, и установка для осуществления этого метода.** Ставницкий (Sposób ochrony pracowników, pracujących przy bateriach pieców koksowniczych, w czasie ruchu wypycharek i maszyn zespołowych w koksowniach oraz urządzenie do przeprowadzania tego sposobu. Stawnicki Wacław). Польск. пат. 37782, 25.06.55

На машине (между машиной и батареей коксовых печей) устанавливается подвижной барьер, собранный из железных труб, который в случае наезда на человека или какой-либо предмет, находящийся в пространстве между движущейся машиной и коксовыми печами, приводит в действие электромагнитный тормоз и одновременно открывает резервуар с песком для мгновенной остановки машины. Т. Бржевская

18477 П. **Защитная маска.** Палушинский (Atemschutzgerät. Paluszynski Peter). Пат. ГДР 12311, 6.11.56

Патентуется защитная жесткая маска, выполненная из твердого и прозрачного материала и соединенная с респираторной коробкой. Маска закрывает только лицо, плотно прижимаясь мягкими манжетами ко лбу, щекам и подбородку. Приведены рисунки маски и описание способа пользования маской. Я. Дозорец

18478 П. Коррозионностойкий огнетушитель. Лобос (Corrosion resisting fire extinguisher. Lobos Z. J.) [Stop-Fire, Inc.]. Пат. США 2765273, 2.10.56

Латунный огнетушитель, снаряженный органич. галоидопроизводными CCl_4, CH_2ClBr и др. Эти в-ва не обладают агрессивным действием, но становятся корродирующими в присутствии следов свободного Cl_2, образующегося при длительном хранении в-в, или CS_2, содержащегося в технич. продукте. Для предотвращения коррозии в огнегасящую жидкость, находящуюся внутри огнетушителя, погружают цинковую спираль звездообразного сечения, свободный конец которой присоединяют к его корпусу. Устройство действует по принципу электрохим. защиты. М. Фишбейн

18479 П. Одежда для пожарных. Грабб, Нусбаум (Fire fighter suit. Grubb Robert, Nusbaum Donald H.). Пат. США, 31.05.55

Патентуется материал, применяемый для изготовления защитной одежды пожарного. Одежда предохраняет от действия пламени и высокой т-ры и не препятствует процессам обмена организма. Материал представляет собой многослойную гибкую ткань, наружная поверхность которой покрыта слоем из огнестойкого в-ва, а внутренняя поверхность — в-вом с малой теплопроводностью. Основа материала состоит из стекловолокна, которое пропитывается силиконовой смолой и покрывается каучукообразной тканью. М. Фишбейн

18480 П. Бактерицидный дезодоратор. Милс (Germicidal deodorizer. Mills Terence John). Пат. США 2754554, 17.07.56

Бактерицидное и дозодорирующее действие патентуемого аппарата (А) основано на взаимодействии УФ-лучей, озона и дезодорирующих в-в. В А вмонтированы ртутная лампа и вентилятор, с помощью которого воздух засасывается и нагнетается в помещение, где производятся дезодорация и очистка воздуха. Дана схема устройства А. М. Фишбейн

18481 П. Водные растворы, применяемые для тушения пожаров. Антони, Томан (Liquid fire extinguishing composition. Anthony Charles, Jr, Thomann Robert, Jr) [Specialties Development Corp.]. Пат. США 2745807, 15.05.56

Запатентованы водн. р-ры солей, незамерзающие при —35° и применяемые для тушения пожаров или предотвращения воспламенения горючих материалов (путем их смачивания). Состав одного из р-ров (в %): $ZnCl_2$ 40—45, $ZnBr_2$, $CaBr_2$ или LiJ 5—15, вода 45—50. М. Фишбейн

18482 П. Огнетушитель для тушения твердой углекислотой. Шмитт (Schneerohr für Kohlensäure-Feuerlöschgeräte. Schmitt Georg) [Walther und Cie. A.-G.]. Пат. ФРГ 951854, 8.11.56

Огнетушитель с большой дальностью метания, снаряжаемый жидкой CO_2, превращающейся при подаче ее к очагу пожара в рыхлую снегообразную массу. Особенностью огнетушителя является наличие короткой трубки ($\sim$ 100 *мм*), соединяющей огнетушитель с баллоном, содержащим CO_2. Над разбрызгивающей насадкой огнетушителя помещено на определенном расстоянии друг от друга несколько перфорированных металлич. пластин, что предотвращает забивку выходной трубки огнетушителя твердой CO_2 и тем самым отказ в работе огнетушителя. М. Фишбейн

18483 П. Водные растворы, применяемые для тушения пожаров. Антони, Томан (Liquid fire extinguishing composition. Anthony Charles, Jr, Thomann Robert, Jr), [Specialties Development Corp.]. Пат. США 2745806, 15.05.56

Запатентованы водн. р-ры солей, применяемые для тушения пожаров или предотвращения воспламенения горючих материалов (путем их смачивания). Состав одного из р-ров (в %): вода 40—50, $ZnCl_2$ 40—55, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 5—20. Р-ры незначительно увеличивают вязкость и не замерзают при —50°. М. Фишбейн

См. также: Токсичное инсектицидное средство 19100. Токсичность синтетич. детергентов 19459. Проблемы хим. токсикологии пищевых продуктов 19578. Канцерогенность красителей 19741. Пылеулавливающее оборудование 18187. Приборы для измерения пыли в воздухе 18263. Взрывы угольной пыли 17104

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

18484. Некоторые особенности объединенных систем по производству урана. Карсон (Some features of joint uranium production schemes. Carson D. L.), J. S. Afric Inst. Mining and Metallurgy, 1957, 57, № 8, 525—534 (англ.)

В Южной Африке 18 з-дов по произ-ву U объединены в 5 систем. Описана комплексная работа предприятий одной из них. Отмечаются трудности, связанные с необходимостью координирования работы предприятий, включая потребителей. Указывается на уникальность применяющегося перекачивания пульп на большие расстояния. Обсуждается экономич. значение применения модифицирующих добавок для пульпы и ее подогрева. Библ. 10 назв. Л. Херсонская

18485. Проблемы производства плутония в Польше. Таубе (Problemy produkcji plutonu w Polsce. (Artykuł dyskusyjny). Taube M.), Przem. chem., 1957, 13, № 8, 436—440 (польск.)

Обзор. Библ. 11 назв. В. Елинек

18486. Гидрометаллургические процессы под высоким давлением для получения урана и тория. Раджагопалан (High-pressure hydrometallurgy for uranium and thorium. Rajagopalan P. R.), Indian Mining J., 1957, 5, № 4, 11—16, 27 (англ.)

Обзор. Применяемые в технологии способы щел. и кислотного выщелачивания U-руд; недостатки этих способов; принципы и практика применения щел. и кислотного выщелачивания под давлением (ВПД), преимущества этого метода. Схема нового варианта процесса ВПД применительно к монацитовым рудам, включающая следующие операции: 1. Стандартный процесс разложения руды конц. р-ром NaOH. 2. Фильтрация полученных гидроокисей и возвращение в цикл щел. фильтрата после выделения из него Na_3PO_4. 3. Основной этап — ВПД гидроокисей р-ром $(NH_4)_2CO_3$-NH_4HCO_3. Перевод в р-р U и Th и отделение этого р-ра от всех примесей, остающихся в осадке. 4. Отдув-

ка NH_3 из содержащего U и Th карбонатного р-ра водяным паром; выделение в осадок U и Th, их растворение в к-те и селективная экстракция обоих металлов. 5. Улавливание NH_3 и регенерация аммиачно-карбонатного р-ра, возвращаемого в цикл. Библ. 33 назв. Л. Херсонская

18487. **Непрерывный противоточный ионный обмен в процессах гидрометаллургического разделения. Чейс** (Continuous counter-current ion-exchange in hydrometallurgical separations. Chase Clement K.), Mines Mag., 1957, 47, № 4, 14—15, 20, 32, 38, 46; Mining Engng, 1957, 9, № 9, 1001—1003 (англ.)

На полузаводской установке лаборатории Инфилко для извлечения U разработан непрерывный ионообменный процесс с противоточным движением смолы (С) и кислой пульпы. Установка рассчитана на переработку 2 *т* U-руды в день. Противоточный ионообменный процесс (ПИП) с одновременным разделением жидких и твердых компонентов системы осуществляется в 6 «контакторах — сепараторах» (КС) емк. 360 *л* и диам. 750 *мм*. Движение С внутри КС обеспечивается по принципу эрлифта. Ионитом служит С марки «Амберлит IRA-400» крупностью 20—50 меш. Применительно к гидрометаллургии U ПИП обладает рядом преимуществ, в частности дешевизной установки, отсутствием движущихся механич. частей для перемещения С, возможностью применения пластичной С, уменьшающей истирание аппаратуры и непрерывностью работы. Принцип ПИП может быть использован из извлечения ряда элементов, в частности Cu и Zn, из соответствующих руд. Приведен схематич. чертеж КС. Л. Херсонская

18488. **Уран реакторной чистоты, получаемый экстракцией из пульпы. Арнолд, Райл** (Reactor grade uranium by extraction of slurries. Arnold D. S., Ryle B. G.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, F63—F64 (англ.)

Рассмотрен процесс извлечения U экстракцией трибутилфосфатом, разб. керосином из пульпы полученной обработкой рудных концентратов HNO_3. В 1-й колонне производится извлечение U. Экстракт поступает во 2-ю колонну, где его промывают водой; при этом удаляются практически все примеси. Рафинат из 2-й колонны присоединяют к исходному р-ру, идущему в 1-ю колонну. В 3-й колонне реэкстрагируют U из промытого экстракта водой. К вредным примесям относятся: 1) вызывающие коррозию аппаратуры (F', Cl') или образование накипи ($CaSO_4$); 2) уменьшающие экстракцию U, переводя его в неэкстрагируемую форму (PO_4''', SO_4^{2-}, AsO_4^{2-}, VO_4^{3-}); 3) загрязняющие продукт — примеси с высоким сечением захвата нейтронов (B, Cd, редкие земли, Li, As и т. д.); 4) примеси, ухудшающие структурные свойства (P, S, C, Cl, F и др.). Рассмотрены факторы, затрудняющие получение U необходимого качества. Указано, что высокое содержание твердого в-ва в пульпе затрудняет проведение процесса. В. Левин

18489. **Окончательная обработка и опробование урановых концентратов. Атмор** (The final treatment and evaluation of uranium concentrates. Atmore M. G.), J. S. Afric Inst. Mining and Metallurgy, 1957, 57, № 8, 535—543 (англ.)

На з-де по переработке $(NH_4)_2U_2O_7$ суспензия (С) диураната поступает в спец. емкости, где производится ее взвешивание. Оттуда С перекачивается в аппараты, снабженные быстроходными мешалками; в них отбираются пробы, после чего С подается в резервуары-хранилища. В резервуарах С разных партий перемешиваются для усреднения состава и поступает на вакуум-фильтры непрерывного действия. Кек с последних идет в шнековый пресс, а полученные в нем брикеты — на ленточную сушилку, обогреваемую горячим воздухом. Высушенный продукт прокаливается в электропечи. Обогрев печи осуществляется расположенными снаружи и обмурованными карборундом нагревательными элементами. Карбидная обмуровка экономит тепло, улучшает теплопередачу, исключает непосредственный контакт нагревающего элемента с материалом печи. Режим прокалки автоматически регулируется с помощью термогравиметрич. весов. Прокаленный и охлажд. продукт упаковывается после предварительного отбора пробы. Во́ды от промывки аппаратов для пробоотбора, фильтраты, сливы и другие содержащие U р-ры собираются в осадительном чане для выделения из них С диураната. Вся аппаратура, предназначенная для работы с влажными соединениями U, гуммирована или выполнена из нержавеющей стали марки 316. Приведены применяемые на з-де методы анализа. Л. Херсонская

18490. **Особенности и способы вторичной обработки ядерного горючего. Найто** (燃料再處理の特質と方法. 內藤奎爾), 原子力工業, Гэнсирёку когё, Nucl. Engng, 1957, 3, № 5, 16—20 (японск.)

18491. **Состояние и тенденция развития регенерации ядерного горючего. Андерсон** (Nuclear fuel reprocessing-its status and direction. Anderson Edward L., Jr), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 6, 19—22 (англ.)

Приведена экономич. характеристика процесса регенерации различных типов отработанного ядерного горючего, основанная на экономич. анализе гипотетического централизованного завода для хим. переработки ядерного горючего. В зависимости от типа топливных элементов последние переводятся в р-р различными методами — с применением HNO_3, HCl, H_2SO_4 и (для Zr-оболочек) HF. Затем следует удаление HCl отгонкой, центрифугирование осадков (для сплава U-Mo) и перевод в азотнокислый р-р (для всех типов горючего). Последний далее перерабатывается по известным экстракционным методам. По приведенной оценке стоимость регенерации на 1 *кг* U изменяется от 21 (для таблеток UO_2 с обогащением до 2,5%) до 4200 долларов (для сплава U-Zr с Zr-оболочками с 90%-ным обогащением). Это соответствует издержкам 0,02—0,2 центов на *квт-ч* вырабатываемой электроэнергии. Рассматриваются также (без экономич. оценки) методы регенерации возгонкой фторидов и пирометаллургические методы. В. Левин

18492. **Топливные циклы в одноконтурных реакторах на тепловых нейтронах. Часть I. Бенедикт, Пигфорд** (Fuel cycles in single region thermal reactors. Part 1. Benedict Manson, Pigford Thomas H.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, F96—F104 (англ.)

Обзор. Колич. оценка возможностей максим. использования ядерного горючего (ЯГ). Предельно возможная степень использования ЯГ зависит от характера кругооборота радиоактивных материалов между производящим (перерабатывающим) ЯГ з-дом и реактором, от характера преобразования ЯГ в реакторе, а также степени использования в нем нейтронов. Приведен расчет баланса нейтронов, величин радиоактивности и характеристика изменений ЯГ. Библ. 8 назв. Л. Херсонская

18493. **Оксидные топливные элементы для высоких температур. Хандуэрк, Ноленд** (Oxide fuel elements for high temperatures. Handwerk J. H., Noland R. A.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, F60—F62 (англ.)

Для атомных реакторов (Р), работающих при высоких т-рах, перспективным является применение в качестве ядерного горючего керамич. материалов, в частности смеси ThO_2 и UO_2, образующих друг с другом непрерывный ряд твердых р-ров. Основным преиму-

ществом керамич. топливных элементов является их высокая коррозионная устойчивость в воде при высоких т-рах. Для исследований взяты 2 состава: 2,5% UO_2 + 97,5% ThO_2 и 30% UO_2 + 70% ThO_2. Необходимое кол-во UO_2 вводилось в смесь в виде U_3O_8. Материал прессовался в цилиндрич. брикеты (Б) диам. ~6 *мм*, длиной 10—22 *мм* и обжигался при 1700—1750°. Полученные образцы использовались как топливо в ядерных Р, а затем исследовались. Результаты исследований подтвердили пригодность указанных керамич. материалов в качестве горючего для Р. Существенным недостатком керамич. состава является его низкая теплопроводность, вследствие чего т-ра внутри Б очень высока. Поэтому необходимо стремиться к получению Б наименьшего сечения. Рекомендуемая методика получения керамич. горючего: смесь крупностью 325 меш. 93,41 вес.% ThO_2 и 6,59 вес.% U_3O_8 (из U 90% обогащения) после совместного 3-часового размола гранулируют на сите 16 меш. Гранулы сушат при 80°. Перед прессованием в состав вводят связку, в частности керосин с олеиновой к-той. Цилиндрич. Б прессуют при давл. ~ 980 *кг/см²* и спекают вначале при 260° (для удаления связки), а затем — при 1750°. Спекание длится ~16 час., в том числе 2 час. при максим. т-ре. Средняя плотность спеченных Б ~8,3 *г/см³*. **Л. Херсонская**

18494. Фторидно-гидроокисный цикл в очистке плутония. Досон, Херст (The fluoride-hydroxide cycle in the purification of plutonium. Dawson J. K., Hurst R. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/M 80, 3 pp.) (англ.)

Проведены опыты по очистке азотнокислого р-ра Pu от Cr, U, Fe и Ni. Действием KF и HF из р-ра осаждали $KPuF_5$. После суточной выдержки и центрифугирования осадок отделяли от маточного р-ра. Промытый HF осадок обрабатывали NaOH, осаждая $Pu(OH)_4$, который отделяли от р-ра центрифугированием. $Pu(OH)_4$ растворяли в HNO_3 и весь цикл повторяли вновь. Из первого маточного р-ра аналогичным образом производилось выделение $Pu(OH)_4$ с дальнейшим переосаждением $KPuF_5$. Растворение $Pu(OH)_4$ производили как в HNO_3, так и в H_2SO_4. $KPuF_5$ хорошо осаждается не только из азотно- и сернокислых р-ров, но и из р-ров, содержащих большие кол-ва NH_4NO_3. Растворение $Pu(OH)_4$ производили в горячей конц. к-те с последующим разбавлением до нужной кислотности. После 4 циклов была достигнута хорошая степень очистки от U, Cr, Ni и Fe. Очистка от присутствующих в незначительных кол-вах радиоактивных продуктов распада была недостаточной. Весь процесс может быть осуществлен в одном сосуде. Л. Херсонская

18495. Очистка облученного урана методом возгонки фторида. Мичам, Лииматайнен, Кесси, Сифелдт (Decontamination of irradiated uranium by a fluoride volatility process. Mecham William J., Liimatainen Robert C., Kessie Robert W., Seefeldt Waldemar B.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, F72 — F77 (англ.)

Описаны опыты по очистке облученного U методом отгонки UF_6 на опытной установке производительностью 10 *кг* U. Процесс включает растворение Al-оболочек в щелочи, растворения U в BF_3 и фракционную дистилляцию полученного р-ра. Получены коэф. очистки: от Pu > 10^4, от суммы продуктов деления ~ 10^6, от Te ~ 10^6 и от J ~10^5. Наилучший материал для аппаратуры низкоуглеродистый Ni, некоторые сплавы Ni и графит. Библ. 6 назв. В. Левин

18496. Реактор-размножитель на быстрых нейтронах в Даунри.— (The Dounreay fast breeder reactor.—), Industr. Chemist, 1957, 33, № 388, 281—288 (англ.)

Описание эксперим. установки в Даунри: реактор на быстрых нейтронах, реактор для испытания материалов, установка хим. регенерации отработанного ядерного горючего, произ-во топливных элементов, переработка отходов и исследовательские лаборатории. См. также РЖХим, 1958, 15056. В. Левин

18497. Первый реактор-размножитель крупного масштаба в Даунри — (First large-scale breeder reactor. The U. K. A. E. A's new installations at Dounreay.—), Atomics, 1957, 8, № 5, 158—161 (англ.)

Описание установки эксперим. ядерного реактора-размножителя на быстрых нейтронах в Даунри. См. также РЖХим. 1958, 15056. В. Левин

18498. Атомно-энергетическая установка в Даунри.— (The Dounreay atomic energy establishment.—), Petrol. Times, 1957, 61, № 1562, 531—534 (англ.)

Описание аппаратуры ядерно-энергетич. установки в Даунри. См. также РЖХим. 1958, 15056. В. Левин

18499. Строительство установки экспериментального реактора на быстрых нейтронах в Даунри.— (Building the fast reactor group at Dounreay.—), Surveyor, 1957, 116, № 3395, 533—539 (англ.)

Описание конструкции реактора на быстрых нейтронах, реактора для испытания материалов, системы охлаждения, теплообменников и других частей установки в Даунри. См. также РЖХим 1958, 15056. В. Левин

18500. Цирконий. Часть 2. Обработка металла. Миллер (Zirconium. Part 2. Cyrkon. Część II. Obróbka metalu. Miller G. L.), Nuclear Engineering, 1956, I, № 3, 111—115 (англ.; рез. франц., нем., исп.); Nucleonica, 1957, 2, № 2, 351—362 (польск.)

Описаны методы другой плавки Zr и получения сплавов на его основе. Вследствие плохой растворимости и различия т-р плавления Zr и легирующих добавок для приготовления циркониевых сплавов применяют спец. методы. Из легирующих компонентов прессуют шарики, которые вводят в расплав через автоматич. питатель. Перемешивание жидкого металла осуществляют путем воздействия магнитного поля. В настоящее время легко с незначительными потерями и небольшим расходом энергии получают 500 *кг* слитки Zr. Горячую прокатку Zr проводят на обычном оборудовании сталепрокатного цеха. Прокатку ведут с достаточно большой скоростью, чтобы снизить время пребывания горячего металла на воздухе. Для травления применяют смеси HNO_3 и HF. Ковку осуществляют при 650—850°. Металл, нагретый до 750—1000°, поддается обработке давлением. Без применения смазок Zr штампуется, а покрытый твердой смазкой типа MoS_2 — протягивается в проволоку. Часть I. см. РЖХим, 1958, 15061. Л. Херсонская

18501. Применяемые в технике способы получения тяжелой воды. Бокховен (De bereiding van zwaar water op technische schaal. Bokhoven C.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 21, 265—271 (гол.; рез. англ.)

Обзор. Приведены 3 метода получения тяжелой воды. Библ. 14 назв. К. Герцфельд

18502. Технология пoризводства тяжелой воды. Окада (原子核工學と化學操作. 岡田辰三), **電氣學會雜誌,** Дэнки гаккай дзасси, J. Inst. Electr. Engrs Japan, 1957, 77, № 5, 611—615 (японск.)

18503 К. Успехи ядерной техники. Том 2. Доклады 2-й конференции в Филадельфии по ядерной науке и технике. Часть 2. Даннинг, Прентис (Advances in nuclear engineering. Vol. 2. Proc. 2nd Nuclear Engng and Sci. Congress held at Philadelphia, Part 2. Dunning John R., Prentice Bruce R. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, VII, 581 pp., ill.) (англ.)

18504 П. Извлечение урана способом «смола в пульпе». Кауфман, Лоуэр (Method of recovery of

uranium by a resin-in-pulp process. Kaufman David, Lower George W.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2743154, 24.04.56

Кислый U-содержащий р-р или получаемая при выщелачивании руд пульпа (П) поступает противотоком через серию (С) ячеек с ионообменной смолой (ИС), сорбирующей U в виде комплексных ионов. Ячейки разделены вертикальными или слегка наклонными решетками (Р), отверстия которых имеют размер несколько больше (примерно на 2 меш) твердых частиц П и настолько же меньше частиц ИС. Вдоль Р снизу вверх пропускается интенсивный поток пузырьков воздуха, предотвращающий забивание отверстий Р и улучшающий перемешивание ИС с П. Свежая П подается в 1-ю ячейку адсорбционной С; из последней ячейки этой С выводится П, относительно бедная U. По достижении определенной максим. конц-ии U в 1-й ячейке С эта ячейка выводится из адсорбционной С и поступает в С десорбции на последнее место. При возобновлении адсорбционного цикла П подается во 2-ю ячейку С. Десорбцию ведут аналогично противоточным способом, не извлекая ИС из ячеек. Процесс продолжают, пока содержание U в 1-й ячейке С десорбции не достигнет определенной миним. величины. Затем эту ячейку переносят на последнее место в адсорбционную С. После этого циклы возобновляются. Другой способ основан на извлечении из ячейки части ИС и соответственном переносе ее в другую ячейку. Извлеченная ИС перемещается на Р, аналогичных Р в ячейках. При этом увлеченные с ИС частицы П, а затем и промывные воды возвращаются в исходную ячейку. Промытая ИС высушивается перед подачей в новую ячейку. Л. Херсонская

18505 П. Способ получения двойных галоидных солей тория и щелочных металлов. Кардон (Method of preparing the double halide salts of thorium and alkali metals. Cardon Samuel Z.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2743155, 24.04.56

$ThOCO_3$ (или гидратированный $ThCl_4$) и хлорид щел. металла нагревают в присутствии NH_4Cl до 120—175°. Образовавшийся безводн. $NaThCl_5$ очищают от NH_4Cl и продуктов его разложения нагреванием реакционной смеси до 150—980°. Наиболее чистую двойную соль, содержащую $< 1\%$ оксихлорида, получают из р-ра $ThOCO_3$ в конц. HCl (к-та). К такому р-ру (2 моля $ThOCO_3$) добавляют NaCl (2,2 моля) и NH_4Cl (2 моля); р-р упаривают досуха и смесь нагревают ~ 2 час. при 150°, а затем ~ 14 час. при 315°. Метод может быть использован для получения двойных хлоридов и фторидов Th как с Na, так и с другими щел. металлами. Безводн. двойные соли пригодны для электролитич. выделения металлич. Th. Л. Херсонская

Ст. также: Технология получения углеграфитовых материалов 18340. Механизм экстракции урана трибутилфосфатом 17301

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

18506. Проблема производства серы во Франции в связи с появлением в продаже серы из Лака. Грейгов (Les conséquences de l'apparition du soufre de Lacq sur le marché. Greigov E. S.), Techn. et applic. pétrole, 1956, 11, № 127—128, 4649—4651 (франц.)

В связи с предстоящим пуском установки для получения S при очистке природного газа рассматривается состояние и проблемы добычи и произ-ва S и H_2SO_4 во Франции. Г. Рабинович

18507. Производство серы из газа в Лаке. Гийо (La production de soufre à partir du gaz de Lacq. Guillo R.), Chimie et industrie, 1957, 77, № 5, 1032—1037 (франц.; рез. англ., исп.)

Приведена схема и описание процесса и оборудования строящейся по проекту компании Parsons et Heurtey установки на з-де Soc. Nat. des Pétroles d'Aquitaine (Франция). Производительность 1-й очереди 1 млн. *м³/сутки* природного газа (ПГ), содержащего 15% H_2S, или 200 *т/сутки* S; строятся еще 3 таких установки. При очистке ПГ р-ром диэтаноламина после десорбции р-ра будет получаться сероводородный газ (СГ) (250 000 *м³/сутки*), содержащий (в %): H_2S 57, CO_2 37,5, углеводородов 1, H_2O 4,5, который будет перерабатываться по следующей схеме: часть СГ сжигается в топке парового котла (давл. пара 12,5 *ати*) до S и SO_2; после отделения S в трубчатом конденсаторе газы проходят 2-ступенчатую конверсию. Каждая ступень состоит из горелки (в которой к газам добавляются СГ и воздух), контактного аппарата с катализатором (активированным бокситом состава (в %): Al_2O_3 88—92, Fe_2O_3 1—2, SiO_2 6—7,5, TiO_2 2—3) и конденсатора; конденсатор 1-й ступени дает пар 3,5 *ати*, конденсатор 2-й ступени подогревает воду для котлов. После конденсатора 2-й ступени газы проходят уловитель и печь для сжигания остатка S-соединений вместе с добавляемым ПГ. Г. Рабинович

18508. Сжигание материалов, содержащих серу, для производства серной кислоты. Часть I, II (Burning of sulphur-bearing materials for sulphuric acid manufacture. Part 1 and 2.—), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 248—252 № 6, 318—322 (англ.)

Обзор. Фильтры и печи для сжигания расплавленной S. Печи для сжигания сульфидных руд. Печь з-да в Фликсборо (Англия) для сжигания отработанной газоочистительной массы. Процессы получения S и SO_2 из H_2S и SO_2 и из кислых гудронов. Г. Р.

18509. Опыты для выяснения механизма реакции при обжиге [пирита] в печи Герресгофа. Адзагами, Икари, Сато (ヘレスホフ炉における燃焼機構の實驗的考察. 阿座上信治,猪狩重雄, 佐藤忠雄), 硫酸, Рюсан, J. Sulphuric Asid Assoc. Japan, 1957, 10, № 4, 1—6 (японск., рез. англ.)

Описаны опыты в 8-подовой печи Герресгофа (производительностью 20 *т/сутки*) по определению скорости и механизма р-ций при обжиге пирита, а также свойств продуктов обжига. Быстрый обжиг на верхних подах оказался выгоднее медленного обжига на нижних подах, при этом всасывание воздуха в печь происходит равномернее и на нижних подах (ниже 5-го) эффективность обессеривания высока. После 8-го пода получено низкое содержание S в огарке. Обжигаемый продукт быстро проходит зону с т-рой образования сульфата. Определено, что эффективность обжига зависит от размера частиц руды, на нижних подах особенно от частиц размером +1,4 мм. Тонкоизмельченная (—0,54 мм) руда ускоряет обжиг в зоне высокой т-ры (2-й, 3-й и 4-й поды), если не происходит спекание; в этой зоне руда обжигается главным образом при падении с пода на под. Разрежение на выходе из печи мало влияет на обжиг, однако давление —7 ÷ 10 *мм* вод. ст. нарушает условия всасывания и понижает концентрацию SO_2 в газе; предпочтительнее естественное разрежение —2 ÷ 3 *мм* вод. ст.; для уменьшения образования сульфата воздух, подаваемый на 8-й под, должен распределяться равномерно. Г. Рабинович

18510. Жидкая трехокись серы — новый промышленный химический продукт. Гилберт (Liquid sulfur trioxide — A new industrial chemical. Gilbert Everett E.), Yale Scient. Mag., 1957, 31, № 5, 30—31, 33—34, 36 (англ.)

Описаны: способ получения стабилизированной жидкой SO_3 («сульфан») и методы ее применения в пром-сти для сульфирования органич. в-в, в частности для получения синтетич. детергентов.

Г. Рабинович

18511. Снижение сопротивления контактного узла сернокислотного цеха. Синявский В. В., Хим. пром-сть, 1957, № 4, 51

Для снижения сопротивления проведены следующие мероприятия: схема трубопроводов контактного узла заменена новой с меньшим числом колен и отводов и меньшей протяженностью; в контактном аппарате в 1-м и 2-м слоях уложена кольцевая V-контактная масса, в 3-м и 4-м слоях — гранулированная; сокращено кол-во газа, проходящего через нижний внутренний теплообменник-смеситель; при подаче холодного газа (SO_2) в этот теплообменник нагрузка на контактный аппарат повысилась на 12%.

Г. Рабинович

18512. Испытания распылителя кислоты для башен с насадкой в производстве башенной серной кислоты. Хирабаяси, Инаба, Морита (分散機に関する實驗. 平林三四男, 稲葉清, 森田富次郎), 硫酸, Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 3, 1—6 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты испытаний распылителя типа «Браузе». Установлена зависимость между кол-вом жидкости, высотой распылителя, углом, числом и диаметром отверстий, физ. свойствами жидкости и т. д. Библ. 6 назв.

Г. Рабинович

18513. Электрофильтр для производства серной кислоты, поставленный Компанией Тохоку Хирийо. Фурукава, Комэидзи (東北肥料納入硫酸ダストコットレル設備. 古川徹也, 古明地成光), 富士時報, Фудзи дзихо, Fuji Electr. J., 1957, 30, № 2, 88—94 (японск.; рез. англ.)

Описан электрофильтр с Se-выпрямителем стоимостью на 30% меньше, чем электрофильтр с механич. выпрямителем.

Г. Рабинович

18514 Д. Очистка обжигового газа концентрированной серной кислотой при высокой температуре в аппаратах барботажного типа. Яшке Е. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, М., 1957

18515 П. Способ концентрирования чистой или загрязненной серной кислоты (Procédé de concentration d'acide sulfurique jusqu'à une teneur élevée, en partant d'acide pur ou impur) [Appareils et Evaporateurs Kestner]. Франц. пат. 1120150, 2.07.56

Слабую H_2SO_4 (чистую или содержащую примеси) и стойкий по отношению к H_2SO_4 твердый теплоноситель (Т), напр. кусочки FeSi, кварца и т. п., нагретый до 500—600°, подают в испаритель, напр. во вращающийся барабан, в таком соотношении, чтобы H_2SO_4 испарялась полностью, а т-ра Т на выходе была выше т. кип. H_2SO_4, напр. 350°. Из испарителя пары H_2SO_4 и H_2O поступают снизу в тарельчатый дефлегматор, вверху которого расположен обратный холодильник. Из нижней части дефлегматора выходит конц. (96%-ная) H_2SO_4, а из верхней — пары H_2O, поступающие в конденсатор. Т с остающимися на нем примесями, напр. сульфатом Fe, из испарителя поступает на грохот для отделения примесей, а затем подается элеватором во вращающуюся печь с прямым обогревом газом, нефтью или т. п. Из печи Т возвращается в цикл. В указанном процессе H_2SO_4 нигде не соприкасается с продуктами горения. Приведена схема.

Г. Рабинович

18516 П. Производство шестифтористой серы. Голл (Production of sulfur hexafluoride. Gall John F.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Канадск. пат. 523763, 10.04.56

Сырую SF_6 (газ) для очистки от водорастворимого кислого в-ва и S_2F_{10} промывают водн. 0—50%-ным р-ром щелочи (30—35%-ным KOH), нагревают до 250—400° (275—325°), промывают вторично таким же р-ром и сушат газ.

Г. Рабинович

См. также: Извлечение S из газов нефтепереработки 19271

Азотная промышленность

18517 П. Смеситель. Фелгер (Mixer. Felger James N.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2747974, 29.05.56

Патентуется аппарат для быстрого смешения газообразного NH_3, жидкого NH_3 и водн. р-ра NH_2Cl для синтеза N_2H_4 по Рашигу.

Г. Рабинович

18518 П. Способ получения азотной кислоты повышенной концентрации. Катала (Procédé de préparation d'acide nitrique moyennement concentré. Cathala Edouard-Joseph) [Etat Français représenté par le Ministre de la Défense Nationale et des Forces Armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1114970, 18.04.56

HNO_3 конц-ией $> 68\%$ (80—90%) получают действием O_2 при относительно низком парц. давлении (1—4 *ата*) на смесь разб. HNO_3 и жидкой N_2O_4, взятой с большим избытком, напр. в весовом соотношении N_2O_4: 68%-ная $HNO_3 = 3:1$ (лучше 4 : 1). Смесь интенсивно перемешивают так, чтобы получалась эмульсия с пузырьками газа; для этого газ пропускают через пористую стенку и тонкий слой смеси жидкостей (для предупреждения их разделения по уд. весу) или применяют соответствующее механич. устройство. Т-ру р-ции поддерживают $< 10°$, предпочтительно 0° или $< 0°$. Можно также применять воздух или обогащенный воздух. Интенсивному контактированию реагентов способствует ультразвук. Полученную HNO_3 можно сразу подвергать ректификации.

Г. Рабинович

18519 П. Способ получения гидразина из гидроксиламино-О-сульфокислоты. Фёлькль, Винтерсбергер (Verfahren zur Herstellung von Hydrazin aus Hydroxylamin-O-sulfosäure. Völkl Erfried, Wintersberger Karl) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955413, 3.01.57
A.-G.]. Пат. ФРГ 955413, 3.01.57

N_2H_4 получают р-цией H_2NOSO_3H (I) с небольшим избытком NH_4-соли слабой к-ты, предпочтительно NH_4-соли, компоненты которой улетучиваются при нагревании, напр. с NH_4-карбонатом или карбаминатом. Пример. В суспензию 250 вес. ч. $(NH_4)_2CO_3$ в 100 ч. воды при охлаждении и перемешивании вводят 50 ч. I. Смесь нагревают 15 мин. при 60° и 30 мин. при 95°. По окончании выделения газов получают р-р, содержащий 15% $N_2H_4 \cdot H_2O$; выход 70%.

Г. Рабинович

Содовая промышленность

18520. К вопросу о добыче рассола с помощью прямоточно-противоточных скважин. Легенченко И. А., Хим. пром-сть, 1956, № 8, 469—474

Описан опыт эксплуатации скважин Стерлитамакского содового з-да комбинированным методом, основанном на чередовании потоков воды и рассола внутри скважин. Приведены ф-лы для расчета производительности скважины. Рассматривается вопрос

об отделении нерастворимых частиц от рассола. Попытка получения кондиционного рассола противоточным методом оказалась неудачной. Г. Рабинович

18521. К вопросу образования «аномалий» на кривых кинетики карбонизации аммиачно-солевых растворов. Ненно Э. С., Панов В. И., Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти 1956, 9, 3—11

Исследовано влияние ввода затравки кристаллов $NaHCO_3$ на скорость абсорбции CO_2 р-ром $NaCl$-NH_3 при атмосферном давлении и 35°. Опыты и расчеты показали, что «впадины» и «пики» на кинетич. кривых объясняются образованием при карбонизации пересыщ. р-ров и кристаллизацией из них $NaHCO_3$. Ввод затравки предотвращает образование пересыщ. р-ров и улучшает качество образующихся кристаллов $NaHCO_3$. Библ. 9 назв. Г. Рабинович

18522. Температуры кипения концентрированных растворов едкого натра. Харбанда (Nomogram No. 14. Boilingpoints of strong caustic soda solutions. Kharbanda O. P.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 7, 386 (англ.)

Приведена номограмма для определения т-ры кипения р-ров, содержащих от 90 до 99,9% NaOH (или твердых в-в) при давл. от 125 *мм* рт. ст. до 1 *ата*. Г. Рабинович

18523. Перевозка кальцинированной соды в вагонах-бункерах. Иш И. А., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 310

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

18524. Производство боргидрида калия. Федор, Бенус, Инголс (Potassium borohydride manufacture. Fedor Walter S., Banus Douglas M., Ingalls David P.), Industr. and Engng. Chem., 1957, **49**, № 10, 1664—1672 (англ.)

Обзор. Рост произ-ва KBH_4 в США ~ 9 *т* в 1957 г. по сравнению с ~9 *кг* в 1952 г., области потребления, экономика. Описание способов получения. Библ. 9 назв. Л. Херсонская

18525. Новый завод сульфата аммония. Кленнетт (New ammonium sulphate plant. Clennett J. R.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1956, **23**, № 12, 381—387 (англ.)

Подробно описан з-д в Рисдоне около Хобарта (Тасмания) для произ-ва 55 000 *т/год* $(NH_4)_2SO_4$, получающий H_2 в электролизерах типа Трэйл и N_2 разделением воздуха. Смесь газов очищается на Ni-катализаторе при 350°, NH_3 (42 *т/сутки*) синтезируется под давл. 360 *ат*. O_2 используется для металлургич. процессов на соседнем цинковом з-де, а получаемая на последнем H_2SO_4 идет для произ-ва $(NH_4)_2SO_4$. Г. Рабинович

18526. Получение гидроокиси магния с применением отходов ацетиленового генератора. Часть I. О процессе и получаемом продукте. Такасима, Акияма, Окамото, Кикуяма (カーバイト廢滓を利用した水酸化マグネシウムの製造に就いて. 第 報. 高嶋四郎, 秋山麗三, 岡本和吉, 菊山重文), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci., Japan, 1956, **10**, № 3, 117—121 (японск.; рез. англ.)

При произ-ве $Mg(OH_2)$ из морской воды, рассолов или $MgSO_4$ и щелочи (I) в качестве источника I использованы, вместо гашеной извести, отходы ацетиленового генератора. Описаны: промышленная установка и процесс получения $Mg(OH)_2$; приведены данные о качестве получаемого продукта; его хим. анализ (в %): потеря при прокаливании 34,47, содержание CaO 3,74, нерастворимые в HCl в-ва 0,76, Fe_2O_3 + + Al_2O_3 1,93, MgO 58,27. Л. Херсонская

18527. Сушка кокса отходящими газами карбидной печи. Коледа (Sušenie koksu kúrovými plynmi z karbidovej pece. Koleda Martin), Chem. prímysl, 1957, 7, № 2, 80 (словацк.)

Проведены успешные опыты предварительной сушки кокса (крупностью зерна 10—30 *мм*) в соответственно оборудованных бункерах, до поступления его в печь для произ-ва карбида кальция, с помощью отходящих из печи газов; в течение 6—8 час. сушки влажность кокса снижалась с 12—14% до 4—7,8%, т. е. до влажности, соответствующей т-рам поступающих в бункер газов (с т-рами 150 и 75°). Сделаны выводы о возможности практич. применения этого способа сушки кокса в заводских условиях. К. Зарембо

18528. Влияние сульфид-иона на скорость разложения алюминатных растворов. Пономарев В. Д., Ни Л. П., Лебедев К. Б., Соленко Т. В., Изв. АН КазССР. Сер. Горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 1, 34—40 (рез. каз.)

Для сопоставления проведены опыты по разложению алюминатных р-ров, содержащих одинаковое кол-во NaOH и Na_2S (смешанные р-ры), и р-ров, содержащих подавляющую часть соединений Na в виде Na_2S. Приведены таблицы составов р-ров и кривые зависимости выхода Al_2O_3 от продолжительности ведения процесса, конц-ии компонентов, т-ры, затравочного отношения, каустич. модуля. Опыты показали, что сульфид-ионы замедляют разложение смешанных и каустич. сульфидноалюминатных р-ров, не влияя на конечный выход Al_2O_3 и его дисперсионный состав. П. Клепцов

18529. Перспективы комплексного использования бокситов. Бенеславский С. И., Цветн. металлы, 1957, № 1, 93—96

Обзор. Содержание небольших кол-в металлич. примесей (V, Ge, La и т. д.) в бокситах различных месторождений. Схема извлечения W_2O_5 из бокситов разработана в Индии. Библ. 11 назв. П. Клепцов

18530. Использование титана в промышленности. Рафаэлян, Караманчев (Използуване на титана в промишлеността. Рафаелян С., Караманчев С.), Техника (Бълг.), 1957, **6**, № 6, 33—34 (болг.)

Обзор применения Ti в хим. пром-сти. В. Елинек

18531. Развитие промышленности хлора и хлоропродуктов в СССР. Флейшман В. Г., Хим. пром-сть, 1957, № 7, 411—416

18532 Д. Исследование химической активации нефелинового концентрата и изучение его спекания с известняком. Саяцян А. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Хим. ин-т АН АрмССР, Ереван, 1957

18533 П. Усовершенствованный способ получения перекиси водорода. Халлер, Дженни, Черчилл (Perfectionnements à la préparation de l'eau oxygénée. Haller John F., Jenney Theodore M., Churchill John W.) [Mathieson Chemical Corp.]. Франц. пат. 1083728, 12.01.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 3, 546 (франц.)]

В восстановительной зоне аппарата проводят р-цию между р-ром алкилантрахинона H_2 при соответствующем режиме, обеспечивающем частичное восстановление. Процесс протекает в присутствии катализатора, состоящего из металла Pt-группы, осажденного на глиноземе. По крайней мере часть восстановленного р-ра пропускают в окислительную зону, в которой р-р приходит в контакт с O_2-содержащим газом при т-ре

и давлении, обеспечивающих окисление. Из окисленного р-ра выделяют полученную H_2O_2, и оставшийся р-р снова направляют в восстановительную зону.

Ю. Михайленко

18534 П. **Производство литиевых солей из силикатных руд. Михельс, Шнейдер** (Verfahren zur Herstellung von Lithiumsalzen aus silikatischen Erzen. Michels Rudolf, Schneider Richard) [Metallgeselschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 958470, 21.02.57

Силикатнолитиевую руду переводят в растворимую в к-те модификацию прокаливанием при 1150—1230° на пористом основании во вращающейся трубчатой печи. Исходную руду предварительно измельчают и отделяют основную часть породы; шихтовка руды производится слоями так, что более мелкие фракции располагаются сверху, а более крупные — снизу. Рекомендуются самые крупные фракции прокаливать отдельно, непосредственно в токе горячего газа, проходящего через пористое основание. Мелкие фракции перемешивают с частицами топлива, если нужно гранулируют и прокаливают главным образом за счет тепла, выделяющегося при сгорании топлива. Способ особенно важен для силикатных литиевых руд с отношением $Si : Li > 2 : 1$, напр., для петалита, который удается таким путем перевести в β-сподумен.

Л. Херсонская

18535 П. **Способ получения боргидридов щелочных металлов.** (Perfectionnements relatifs à la préparation des borohydrures de métaux alcalins) [Callery Chemical Co.]. Франц. пат. 1120228, 3.07.56

Щелочной металл (K, Na, Li), диспергированный в нейтр. р-рителе (минер. масло) интенсивным перемешиванием (3000—6000 оборотов мешалки в 1 мин.), вводят в р-цию (при 200—350° и давл. 7—10,5 *кг/см²*) с борсодержащим соединением (BF_3, BCl_3, $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$, B_2O_3, продукты сочетания борогалогенов и органич. соединений). Продукт фильтруют, промывают петр. эфиром и жидким NH_3. Исходя из Na и $B(OC_2H_5)_3$, можно получить 85%-ный $NaBH_4$. Ю. М.

18536 П. **Обработка калийных руд. Мартен** (Traitement des minarais de potasse. Martin Jean) [Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture]. Франц. пат. 1112582, 15.03.56

Измельченную руду вводят в верхнюю часть цилиндрич. аппарата, в котором снизу вверх движется восходящий турбулентный поток горячей воды. Р-р, содержащий растворенный KCl, выводится через патрубок, установленный на уровне поверхности жидкости, а нерастворившийся остаток, падающий под влиянием силы тяжести, собирается и выводится в нижней части аппарата.

Ю. Михайленко

18537 П. **Способ получения соли Энгеля** [$KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$]. **Рубен, Ило** (Procédé pour la fabrication du sel d'Engel. Rubin Maurice, Hulot Georges) [Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Industrie et l'Agriculture]. Франц. пат. 1116015, 3.05.56

В р-р, содержащий соли K и Mg (напр., карналит) и первичный, вторичный или третичный алифатич. амин, пропускают при помешивании CO_2 при 45°. Полученную соль Энгеля фильтруют, промывают и сушат. Пример. В 140 *мл* H_2O растворяют (в *г*): KCl 38, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 102 и изопропиламин (содержащий 91% вес. ч. амина) 110. Через р-р пропускают CO_2. Полученный осадок после сушки содержит (в %): K 14,6, Mg 11,2 и CO_2 45,4. Маточный р-р содержит 0,2% K и 0,01% Mg.

Ю. Михайленко

18538 П. **Способ получения селективного разложенного доломита. Эйген** (Verfahren zur Herstellung von selektiv entsäuertem Dolomit. Eigen Hans) [Rheinische Kalksteinwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955298, 3.01.57

При обработке доломита дымовыми газами в наклонной вращающейся трубчатой печи происходит его селективное разложение, в результате чего образуется активная MgO (причем практически отсутствуют как $MgCO_3$, так и CaO). Высокий термич. к. п. д. обеспечивается за счет охлаждения селективно разложенного доломита смесью отходящего газа и воздуха, которая затем возвращается в реакционную зону обжиговой печи. Перед смешением с воздухом отходящий газ проходит через зону подогрева доломита.

Л. Херсонская

18539 П. **Способ получения моноокисей элементов III, IV и V групп периодической системы. Гастингер** (Procédé pour la préparation de mono-oxydes d'éléments appartenant aux troisième, quatrième, cinquième groupes de la classification périodique. Gastinger Ekkehard) [Etat Français représenté par M. le Ministre des Postes, Télégraphes et Téléphones (Centre National d'Etudes des Télécommunications)]. Франц. пат. 1114628, 16.04.56

Металл, окись, сплав или смесь металлов и окисей нагревают при т-ре выше 600° при пониженном давлении в токе CO и CO_2. Моноокись металла (напр., Al_2O, Ga_2O, In_2O, GeO, BiO и т. д.) увлекается газом и откладывается на стенках холодильной камеры в виде серого порошка.

Ю. Михайленко

18540 П. **Способ получения чистого четырехфтористого кремния** (Procédé de préparation de tétrafluorure de silicium pur) [Kali-Chemie A.-G.]. Франц. пат. 1120062, 29.06.56

При разложении природных фосфатов H_2SO_4 или H_3PO_4 (в процессе получения суперфосфатов) получают газ, содержащий SiF_4 (I). Газ промывают водой, при этом образуются SiO_2 и H_2SiF_6. Водн. р-р H_2SiF_6, содержащий SiO_2 во взвешенном состоянии, обрабатывают конц. H_2SO_4, при этом вследствие дегидратации получают I по схеме: $SiO_2 + 2H_2SiF_6 \rightarrow 2H_2O + 3SiF_4$. Полученный I промывают конц. H_2SO_4, которая может быть снова направлена в цикл.

Ю. Михайленко

18541 П. **Очистка галогенида кремния. Розенбергер** (Verfahren zum Reinigen von Siliciumhalogenid. Rosenberger Georg) [Siemens und Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 955415, 3.01.57

Очистка галогенида Si, в частности $SiCl_4$ или $SiHCl_3$, производится за счет экстракции примесей цианистым метилом (I). Процесс экстракции ведется в несколько стадий, степень очистки исходного галогенида определяют по кол-ву примесей в I после экстракции. Растворенный I удаляется из галогенида Si дистилляцией. Очищ. таким путем $SiCl_4$ пригоден как исходный продукт для получения чистого Si, применяемого в полупроводниковой технике.

Л. Херсонская

18542 П. **Способ получения четыреххлористого титана. Ма, Матьёссан** (Perfectionnements à la préparation de tétrachlorure de titane. Mas Robert, Matthieussent Paul) [Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse]. Франц. пат. 1115115, 19.04.56

Пары и газы хлорирующего обжига (примерный состав: $TiCl_4$, CO, CO_2, хлориды Fe, Si или Al), выходящие из печи, направляют в нижнюю часть оросительной башни, в которой они обрабатываются холодным $TiCl_4$ (I) по принципу противотока. В нижней части башни собирается продукт, состоящий из твердой (хлориды) и жидкой (I) фаз, который центрифугируют для отделения I. Из твердого остатка хлоридов I может быть выделен отгонкой. Для более полной очистки I его охлаждают до т-ры —20° и выделившийся осадок примесей отделяют центрифугированием.

Ю. Михайленко

18543 П. Способ извлечения ванадия и фосфора из побочных продуктов производства глинозема по способу Байера (Procédé d'extraction du vanadium et du phosphore des sous-produits de la préparation de l'alumine par le procédé Bayer) [Montecatini (Soc. gen. per l'Industria Mineraria e Chimica]. Франц. пат. 1111326, 24.02.56

Побочные продукты — смесь солей, содержащую карбонат, фосфат и ванадат Na, в виде суспензии (1 вес. ч. в 2,5 ч. воды) при 20—40° и перемешивании обрабатывают $Ca(OH)_2$ или CaO в кол-ве 3,5 моля на 1 моль P_2O_5 плюс кол-во, необходимое для каустификации Na_2CO_3, и нагревают до 60—80°. Осадок, содержащий $CaHPO_4$ и $CaCO_3$ и являющийся удобрением (80% P_2O_5 в цитратнорастворимой форме), отфильтровывают. Р-р концентрируют до уд. в. 1,14—1,15 при 90°, а затем охлаждают до 15—25°, причем кристаллизуется Na-метаванадат (I), который отделяют фильтрованием или центрифугированием; р-р, содержащий NaOH, возвращают в цикл произ-ва Al_2O_3. Кристаллы I растворяют при 30—40° в таком кол-ве воды, чтобы р-р содержал 60—80 *г/л* V_2O_5, добавляют H_2SO_4 до pH 7,6—8 и $(NH_4)_2SO_4$ или NH_4Cl в кол-ве, необходимом для полного осаждения чистого NH_4-метаванадата (II). Для получения ванадиевой к-ты (III) кристаллы II (или I) растворяют в воде, к р-ру (25—35 *г/л* V_2O_5) добавляют H_2SO_4 до pH 3,0—3,8 и свежеосажденной III (затравки) и нагревают 4—6 час. для гидролиза II и почти полного осаждения III. Е. Бруцкус

18544 П. Способ проведения реакций между твердыми и газообразными веществами. Каттанео (Perfectionnement aux réactions entre substances pulvérulentes et substances gazeuses. Cattaneo Egidio) [Galvacrom S. A.]. Франц. пат. 1115452, 25.04.56

Способ применяют для получения хромата из хромовой руды. К измельченной руде прибавляют необходимое кол-во Na_2CO_3 и один или несколько порообразующих в-в (H_2O_2, Na_2O_2, Mg-порошок). Массу увлажняют, оставляют для затвердения, затем грубо измельчают и прокаливают в печи при 1000°, пропуская через массу перегретый воздух. Наличие пор в массе создает благоприятные условия для окисления Cr^{3+}, содержащегося в руде, в CrO_4^{2-} кислородом воздуха. Продукт обрабатывают водой для растворения хромата. Метод применим также и для других случаев проведения р-ции между порошкообразным телом и газом. Ю. Михайленко

18545 П. Новые комплексы хрома, способ их получения и применения. Бильгер, Пешмез (Nouveaux complexes de chrome, procédé pour leur fabrication et leurs applications. Bilger Xavier, Pechmeze Jacques) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1120111, 2.07.56

Основную соль Cr и одноосновной к-ты (соль получают предварительно или в процессе образования комплекса частичным гидролизом соли Cr или восстановлением хромата) вводят в р-цию в среде органич. р-рителя с замещ. изоциклич. или гетероциклич. фенольным соединением, содержащим одну или несколько групп: —OH, —O—, —CHO, —CO—, —CO—O; —CO— N <, —NO, NO_2, —N <, —N = N—, —N = N → O, —S—O—, —SO_2, SO_2—N <, SO_2 —O—. Мол. отношение между Cr и органич. соединением равно 2 : 1. Полученный комплекс растворим в воде и состоит из одновалентного аниона и катиона, содержащего Cr и органич. остаток. Комплексы Cr применяют для получения водонепроницаемых материалов, дубления, крашения, получения инсектицидов. Пример (в вес. ч.): растворяют 232 гидрокси-2-хлор-5-бензофенона в 900 C_2H_5OH, прибавляют 800 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ и р-р 172 NaOH в 1000 C_2H_5OH. Смесь нагревают с обратным холодильником в продолжении 1 часа и отфильтровывают выделившийся NaCl. Ю. Михайленко

18546 П. Извлечение хрома и железа из руд, содержащих хром и железо. Купер (Recovery of chromium and iron values from chromium-iron ores. Cooper Hugh S.) [Walter M. Weil]. Пат. США 2752301, 26.06.56

Хромит, подогретый до ~ 1000°, непрерывно подается в 1-ю реакционную камеру (РК). Противотоком к руде (Р) в РК непрерывно поступает хлорирующий агент, в частности безводн. HCl. Хлорирование (X) происходит в атмосфере, не содержащей паров H_2O, свободного Cl_2 и активных окисляющих или восстанавливающих газов. Процесс идет при т-ре > 850° (900—1050°). Кол-во углерода в хлорируемой шихте не должно превышать $^1/_6$ от веса FeO, остающейся после X. Это предотвращает X Cr_2O_3, которая полностью остается в непрерывно выгружаемом из РК непрохлорированном материале. Образующийся в процессе X $FeCl_2$ сублимируется и удаляется из РК вместе с парами H_2O, поступая в 1-й конденсатор (К), где при 350—650° $FeCl_2$ конденсируется в виде безводн. порошка. $FeCl_2$ поступает в 1-й электролизер (Э) и подвергается электролизу в расплаве хлоридов щел. металлов. Через расплав пропускается H_2, с которым соединяется выделяющийся на аноде свободный Cl_2. Образующийся при этом HCl возвращается на X новых партий Р. На катоде 1-го Э выделяется порошок Fe, который удаляется из Э. Концентрат с повышенным содержанием Cr хлорируется во 2-й РК чистым Cl_2 при т-ре > 850° (850—1100°). Кол-во углерода во вновь приготавливаемой шихте соответствует стехиометрически необходимому для взаимодействия с Cr_2O_3 и оставшейся FeO. Образующиеся $CrCl_3$ и $FeCl_3$ сублимируют и конденсируют во 2-м К, в атмосфере, не содержащей влаги. Безводн. хлориды поступают во 2-й Э, где происходит электролиз с выделением на катоде Cr-Fe-сплава. Образующийся здесь Cl_2 также возвращается в цикл. Если X в 1-й РК ведется в условиях, обеспечивающих полное удаление Fe, во 2-й РК может быть получен $CrCl_3$, поступающий на электролитич. выделение чистого Cr. Л. Херсонская

18547 П. Получение двуокиси хлора. Маркс, Джойнер (Manufacture of chlorine dioxide. Marks Henry C., Joiner Robert R.) [Wallace & Tiernan Inc.]. Канадск. пат. 523828, 10.04.56

ClO_2 получают действием NO_2 (разб. другим газом, взятым в кол-ве ⩾ 95%) на твердый растворимый хлорат, взятый в виде частиц, поверхность которых смочена перед р-цией HNO_3. Р-цию проводят в присутствии влаги (эквивалентной относительной влажности ⩾ 30% при 25°). Для смачивания HNO_3 частиц хлората можно их предварительно обработать газовой смесью с большой конц-ией NO_2; хлорат смешивают с ⩽10% тонкоизмельченного инертного в-ва. Г. Рабинович

18548 П. Способ получения чистых солей кобальта и никеля. Кулчицкий (Způsob přípravy čistých solí kobaltu a niklu. Kulčickyj Ivan). Чехосл. пат. 85769, 15.06.56

Р-р Co- или Ni-соли к-ты, имеющей одновалентный анион, пропускают при pH < 8 через анионит, насыщ. таким же одновалентным анионом. При этом многовалентные анионы улавливаются на анионите. Примеры: а) Через колонну, наполненную 100 *г* средне-основного анионита МФД (на базе метафенилендиамина), предварительно промытого муравьиной к-той, медленно пропускают 20 *г* $Ni(HCOO)_2$ (содержащего 0,2% S в виде сульфата), растворенного в 1000 *мл* воды. После пропускания р-ра через колонку присутствие в нем ионов SO_4^{2-} с помощью $BaCl_2$ не обнаруживается. б) Через колонну, наполненную 5 *кг*

анионита МФД, предварительно промытого разб. HCl, медленно пропускают 100 *л* 5%-ного р-ра $CoCl_2$, содержащего 0,5% S в форме сульфата. В р-ре, вытекающем из колонны, присутствие ионов SO_4^{2-} с помощью $BaCl_2$ не обнаруживается. Полученный р-р действием щавелевой к-ты переводят в оксалат Co.

И. Елинек

См. также: Получение гранулированной извести 18394. Приготовление $TiCl_3$ 17215.

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

18549. **Поисковые исследования в области химии и технологии удобрений и солей. Сообщение 2. Вольфкович С. И.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 7, 767—775

Обзор. Получение: 1) обесфторенных фосфатов гидротермич. диссоциацией природных фосфатов (ПФ) и термич. диссоциацией (без водяного пара при наличии больших кол-в MgO и SiO_2); 2) P_2O_5 термич. диссоциацией Ca_3PO_4 с применением SiO_2 без восстановителя; 3) H_3PO_4 и HCl (к-ты) хлорированием ПФ в присутствии углерода с промежуточным получением $POCl_3$ и ее гидролизом; 4) PCl_3 и $FeCl_3$ хлорированием феррофосфора; 5) Zn_3P_2 восстановлением $Zn_3(PO_4)$ углеродом; 6) кремнефторидов Na или K сухим путем — поглощением SiF_4 (газа) содой или поташем; 7) CaF_2 р-цией HF и SiF_4 с $CaCO_3$. Использование нефелина для нейтр-ции слабых р-ров H_2SiF_6 и HCl и др. Хим. обогащение фосфоритов Каратау с помощью SO_2. Концентрирование SO_2 с одновременным получением NH_4NO_3 или $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Теоретич. исследования: зависимости между эффективностью фосфатов, их составом и строением; физ.-хим. условий и степени полимеризации P_2O_5 и солей HPO_3. Рассмотрены вопросы кристаллохимии NH_4NO_3. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 1900.

Е. Бруцкус

18550. **Трудности, связанные с отбором проб удобрений. Швер** (The difficulties associated with the sampling of fertilisers. Schwehr E. W.), Monthly Rev. Inst. Weights and Measures, 1957, **65**, № 4, 81—90, Discuss. 90 (англ.)

Автор перечисляет основные типы удобрений (У), применяемые в Англии, и останавливается на влиянии способа отбора проб на анализ У. Кратко описано оборудование, применяемое для отбора проб У.

Н. Полянский

18551. **От строительства завода до выпуска удобрений шесть месяцев.**— (From plant construction to fertilizer production — in 6 months.—), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 6, 38—39 (англ.)

Краткое описание нового з-да по произ-ву удобрений в Миннеаполисе, США.

К. Бокарев

18552. **Испытание жидких азотных удобрений. Мадраимов И.,** Соц. с. х. Узбекистана, 1957, № 6, 14—16

18553. **Производство нитрата аммония.**— (Ammonium nitrate production.—), Petrol. Process., 1957, 12, № 2, 107—109 (англ.)

Приведены схема и описание з-да Mississippi Chemical Corp., Yazoo City (США), получающего: 1) HNO_3 по способу Дюпон с использованием тепла нитрозных газов для нагрева хвостовых газов, поступающих в турбину расширения, и для нагрева воздуха; 2) гранулированную NH_4NO_3 (140 *т/сутки*) по способу Girdler Co. (РЖХим, 1956, 51452). Последний способ применяется также на з-де Consumers Farm Chemical Association (Лоренс, шт. Канзас) и на строящемся з-де Southern Nitrogen Co. (Саванна, шт. Джорджия) производительностью >300 *т/сутки* каждый.

Г. Р.

18554. **Технические и экономические вопросы, связанные с рационализацией производства сульфата аммония. Оцука** (**硫安工業合理化の技術的經濟的解決と見通し. 大塚忠比古**), **化學工業,** Kagaku kogё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 3, 14—18 (японск.)

18555. **Изучение скорости поглощения и потери влаги аммиачной селитрой и кристаллогидратами нитратов магния и кальция. Болдырев В. В., Алексеенко Л. А., Белоусова Л. А., Чайковская Л. И.,** Тр. Томского ун-та, 1957, 145, 155—160

Определены скорости поглощения и потери влаги чистой NH_4NO_3, NH_4NO_3 с добавкой продуктов растворения доломита в HNO_3, а также кристаллогидратами $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ при различных т-рах и влажности воздуха в статич. и динамич. условиях. Рассчитаны константы скорости этих процессов. Определены гигроскопич. точки указанных в-в в статич. и динамич. условиях и установлено преимущество динамич. метода при определении гигроскопич. точек сильно гигроскопич. в-в. Библ. 6 назв. См. также РЖХим, 1957, 45101.

Г. Рабинович

18556. **К вопросу о слеживании аммиачной селитры. Иванов, Гочев** (По въпроса за сбиването на амониевата селитра. Иванов Дико Г., Гочев Васил М.), Химия и индустрия, 1957, 29, № 4, 4—7 (болг.)

Обзор. Рассматриваются причины и методы предупреждения слеживания NH_4NO_3. Библ. 21 назв.

Г. Рабинович

18557. **Получение аммиачной селитры при азотнокислотном разложении фосфатов.** [**Сообщение 2**]. **Марголис Ф. Г., Дубовицкий А. М., Глазова Т. В.,** Хим. пром-сть, 1957, № 4, 27—31

Исследована 2-я стадия процесса азотнокислотной переработки фосфорита Каратау — конверсия фильтрата (I) (после отделения преципитата), содержащего (в %): $Ca(NO_3)_2$ 15—20, $Mg(NO_3)_2$ 1,5—4, NH_4NO_3 17—19, в NH_4NO_3. Определены многочисленные факторы, влияющие на кристаллизацию карбоната Mg, получаемого р-цией $Mg(NO_3)_2$ с $(NH_4)_2CO_3$ в чистом р-ре. Установлены оптимальные условия конверсии I р-ром $(NH_4)_2CO_3$ (II): 10—15% избыток (из расчета на CaO и MgO) 25—30%-ного II, т-ра 40—50°; после подачи всего II пульпу выдерживали 25—30 мин. без перемешивания, причем получались хорошо фильтрующиеся кристаллы карбонатов Ca и Mg. После отделения кристаллов фильтрат с содержанием 20—25% NH_4NO_3 упаривался и из плава кристаллизовалась NH_4NO_3, содержащая (в %): $Ca(NO_3)_2$ 0,1—0,7, $Mg(NO_3)_2$ 0,47—1,24 (эти примеси устраняют слеживаемость NH_4NO_3) и $NaNO_3$ до 3% (подается в избытке при обесфторивании вытяжки). Изучена также конверсия I газообразными NH_3 и CO_2; установлено, что при карбонизации р-ции протекают с различной скоростью, и продолжительность процесса лимитируется гидролизом карбамата. Карбонатный шлам по кристаллич. свойствам аналогичен получаемому при применении II; р-р NH_4NO_3 получается более концентрированный (30—35%-ный). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 75558.

Г. Рабинович

18558. **Получение суперфосфата, пригодного для немедленного осуществления аммонизации и гранулирования. Янг, Хейл** (Fertilizer technology. Production of ordinary superphosphate for immediate use in ammoniation and granulation processes. Young R. D., Heil F. G.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 9, 682—687 (англ.)

Приведены результаты лабор. и полузаводских опытов. Последние проводили на непрерывно действующей установке (производительностью ~ 900 *кг/час*),

состоящей из конич. смесителя с пропеллерной мешалкой и камеры типа Бродфильда. Применяли флоридский галечный фосфорит (33% P_2O_5) тониной помола 90—95% < 0,075 *мм* и 75—80% < 0,045 *мм* и H_2SO_4 конц-ией 56—71% при мол. соотношении (МС) $(P_2O_5 + SO_3)/CaO = 1,06—1,19$. Пульпа из смесителя при 127—138° поступала в камеру, где вызревала 1 час. Т-ра слоя толщиной 600 *мм* перед вырезкой была ~105°. Установлено, что разложение повышается с повышением МС и с понижением конц-ии H_2SO_4.

Максим. разложение (96%) через 1 час после смешения достигалось при МС-1,18 и 60%-ной H_2SO_4. При МС-1,06 ÷ 1,19 и конц-ии $H_2SO_4 \geqslant 60\%$ продукт из камеры рыхлый и пористый, при конц-ии H_2SO_4 < 60% он не годился для аммонизации. Свежие суперфосфаты, полученные при МС-1,10 ÷ 1,14 и конц-ии H_2SO_4 64—67% со степенью разложения 91—94% перерабатывали немедленно в гранулированные сложные удобрения 6-12-12, 10-10-10 и 4-16-16. Приведены результаты опытов на установке TVA для аммонизации — гранулирования (РЖХим, 1957, 45108), производительностью ~ 900 *кг/час*. Продукты не сушили, их выдерживали 1 неделю, а затем упаковывали в битумированные бумажные мешки. Через 6 месяцев хранения после стандартного испытания продукты не содержали комков. Указаны преимущества процесса, которые компенсируют увеличение стоимости фосфорита, вызванное более тонким помолом. Избыток к-ты при разложении не превышает кол-ва к-ты, применяемой при получении гранулированных удобрений. Е. Бруцкус

18559. Производство дикальцийфосфата в Хайфе.— (Di-calcium phosphate at Haifa.—), Industr. Chemist, 1957, 33, № 391, 457—458 (англ.)

Описан з-д производительностью 8000 *т/год* кормового преципитата с содержанием ⩽ 0,05% F. Фосфоритную муку обрабатывают при 40—42° HCl (к-той) в гуммированных экстракторах. К полученному р-ру $H_3PO_4 + CaCl_2$ (без отделения нерастворимого остатка) добавляют известковое молоко для осаждения Al, Fe и F; осадок отделяют на фильтр-прессе под давл. 3—3,5 *ати*. К фильтрату при 38—40° добавляют известковое молоко до pH 5 ± 0,2, причем осаждается $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, который отделяют на вакуум-фильтре фильтрацией и тщательной промывкой водой, сушат в прямоточной вращающейся сушилке до влажности 1—2% (без потери кристаллизационной воды) и измельчают в молотковой мельнице. Все оборудование, соприкасающееся с HCl (к-той) и кислым р-ром, гуммировано, частично абразионностойкой резиной. Газоходы выложены неопреном. Е. Бруцкус

18560. Фосфорные удобрения. Зависимость их свойств от технологии. Хилл (Phosphate fertilizers: processing vs. performance. Hill W. L.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 2, 96—101 (англ.)

Рассматривается зависимость между различной растворимостью и размером гранул фосфорных, азотных и смешанных удобрений и их агрономич. эффективностью. Е. Бруцкус

18561. Перспективы производства калийных удобрений в Японии. Судзуки (國產カリ肥料實現の可能性を檢討する. 鈴木篤), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 11, 32—36 (японск.)

18562. О сушке удобрений. Нилссон (More comments on drying. Nielsson F. I.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 2, 32, 102—103 (англ.)

Рассматривается сушка гранулированных смешанных удобрений в барабанной сушилке. Удобрения с низким содержанием N (трудно гранулирующиеся) можно сушить до влажности 1,5—2%, применяя при отсутствии предварительного гранулятора противоточную сушилку; удобрения с высоким содержанием N (легко гранулирующиеся) следует сушить до влажности ⩽ 1%, применяя при наличии гранулятора прямоточную сушилку. Горячие газы не должны окружать течку, служащую для подачи материала в сушилку. Часть сушилки (на длине ~ 1,2 *м*) у загрузки должна иметь гладкие стенки (гранулы должны затвердеть до начала подъема их лопастями и последующего падения). Сушилку следует рассчитывать с запасом; продолжительность пребывания материала в ней должна быть 20—30 мин. Г. Рабинович

18563. Основные принципы сушки и охлаждения удобрений. Лейстер (Fundamentals of drying and cooling. Leister Elmer J.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 2, 30—32, 100—102 (англ.)

Рассматриваются: а) влияние различных факторов (т-ры, влажности и скорости газов, устройства лопастей, угла наклона сушилки, прямотока и противотока и др.) на сушку гранулированных смешанных удобрений в барабанной сушилке; б) принцип работы прямоточной сушилки «DehydrO-Mat» K. Edw. Renneburg and Sons с увеличенным диаметром в секции уменьшающейся скорости сушки; в) принципы работы противоточного холодильника; г) единая система подачи воздуха в холодильник, а затем в сушилку. Г. Рабинович

18564 П. Способ получения сульфата аммония, в частности как удобрения. Бенен, Зексауэр (Verfahren zur Herstellung von Ammonsulfat insbesondere für Düngezwecke. Behnen Georg, Sexauer Walther) [Chemische Werke Rombach G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955773, 10.01.57

Fe-сульфат, в частности содержащийся в травильном р-ре или полученный из него, обрабатывают парами из дистилляционной колонны, содержащими NH_3, а также CO_2 и H_2S, напр. выделяющимися из слабой (1%-ной) NH_3-воды коксохим. з-да. Отношение NH_3 : Fe-сульфат (с учетом свободной H_2SO_4) поддерживают таким, чтобы практически все Fe осаждалось в виде гидроокиси, содержащей немного (~ 1%) Fe-карбоната и сульфида (2—3% S) и пригодной для применения в качестве активной газоочистительной массы. Осаждение проводят, напр. в сатураторе, предпочтительно при т-ре кипения и (или) пропускании воздуха. Осадок отфильтровывают и выпаривают р-р $(NH_4)_2SO_4$; осаждающаяся при этом Fe-гидроокись может остаться в $(NH_4)_2SO_4$, предназначенном для получения смешанных удобрений с компонентами, содержащими Fe. Для получения чистой Fe-гидроокиси пары из дистилляционной колонны пропускают через Fe-гидроокись (или другое в-во для поглощения H_2S) при т-ре > 100° (для предупреждения конденсации паров воды). Можно также получать конц. р-р и применять последний для получения Fe-сульфата непосредственно или предварительно отгонять из него пары NH_3 (без отделения кислых газов). Г. Рабинович

18565 П. Способ получения нитрата аммония при аммиачносодовом процессе. Дёлль (Verfahren zur Herstellung von Ammennitrat im Ammoniak-Soda-Prozeß. Döll Richard) [Zahn und Co. G. m. b. H.] Пат. ФРГ 955416, 3.01.57

Процесс получения NH_4NO_3 и $NaHCO_3$ из $NaNO_3$ и NH_4HCO_3 проводят в 2 ступени. В 1-й из р-ра, насыщ. NH_4NO_3 и содержащего легкорастворимую Na-соль, напр. Na_2SO_4 (или NaCl), при действии NH_4HCO_3 получают $NaHCO_3$, который затем осаждают и отфильтровывают, и $(NH_4)_2SO_4$, остающийся в р-ре неизменяющегося NH_4NO_3. Во 2-й ступени при добавлении к р-ру $NaNO_3$ из последнего и $(NH_4)_2SO_4$ образуется дополнительно NH_4NO_3, который кристаллизуют и от-

фильтровывают, и происходит регенерация Na_2SO_4. Маточный р-р возвращается в 1-ю ступень.

Г. Рабинович

18566 П. Усовершенствования производства фосфорных удобрений (Perfectionnements à la fabrication des engrais phosphatés) [Potasse et Engrais Chimiques]. Франц. пат. 1118531, 7.06.56

К суперфосфату добавляют стабилизатор (в-во, предотвращающее ретроградацию P_2O_5 в цитратнонерастворимую форму), предпочтительно соль Mg, напр. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, в кол-ве $\geqslant 20$ *г/атом* Mg на 100 *г/моль* P_2O_5 и воду в кол-ве, необходимом для образования пульпы. Пульпу обрабатывают NH_3 и CO_2 до превращения $Ca(H_2PO_4)_2$ и $CaSO_4$ в $CaHPO_4$, $CaCO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$. К пульпе можно добавить K-соли и другие удобрения. Процесс можно проводить в 3 последовательных смесителях, предпочтительно при 50° и избытке NH_3; для нейтр-ции последнего к продукту следует добавить суперфосфат со стабилизатором. Продукт гранулируют и сушат. Можно также сначала нейтрализовать суперфосфат одним NH_3 для конверсии $Ca(H_2PO_4)_2$ в $CaHPO_4$ и части $CaSO_4$ в $(NH_4)_2SO_4$, а затем NH_3 и CO_2 для конверсии остального $CaSO_4$ в $CaCO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$.

Е. Бруцкус

18567 П. Способ производства органоминеральных удобрений. Женель (Procédé de fabrication d'engrais organo-chimiques. Gesnel André) [Soc. d'Etudes, de Recherches et d'Application Industrielles et Agricoles «Agrindus»] **Франц. пат.** 1118524, 7.06.56

Смесь одного или нескольких органич. соединений (напр., торфа) и природного фосфата обрабатывают минер. к-той (напр., H_2SO_4 уд. в. 1,71). Для нейтр.-ции остатка к-ты и выделившейся H_3PO_4 к смеси прибавляют мочевину в твердом виде или в виде р-ра.

Ю. Михайленко

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

18568. Некоторые вопросы покрытия люминесцентными экранами катодных трубок. Томита (ブラウン管螢光膜塗布に關する諸問題. 富田好文), 日立評論 Хитати хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, 1957, 39, № 4, 59—63 (японск.)

18569 П. Газоразрядная ртутная лампа высокого давления. Дженкинс (High-pressure mercury-vapour electricdischarge lamps. Jenkins H. G.) [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 737913, 5.10.55

Газоразрядная ртутная лампа высокого давления состоит из кварцевой оболочки (КО), содержащей Ar и Hg, в которой происходит электрич. разряд высокого давления; вокруг КО помещен стеклянный цилиндр (Ц), на внутреннюю сторону которого нанесен люминесцентный состав (ЛС), имеющий максим. светоотдачу при 120°, а при 200° бо́льшую светоотдачу, чем при комнатной т-ре; КО и Ц помещены в стеклянную колбу (СК), наполненную O_2, при давлении меньше атмосферного. Т-ра стенки СК не превышает 150°. Ц имеет открытые концы и расположен вертикально для свободной циркуляции O_2. В качестве ЛС применяют арсенат Mg, активированный Mn, фторгерманат Mg, активированный Mn, или силикат Ba, Sr или Li, активированный Ce или Ce + Mn. СК выполняют из опалового стекла или же на внутреннюю стенку СК наносят рассеивающий материал или ЛС ZnS : Ag с синим свечением. Предусмотрен добавочный электрод для зажигания.

Б. Гугель

18570 П. Электрические лампы накаливания. Дешоу (Electric incandescent lamps. Deshaw Z.). Англ. пат. 737861, 5.10.55

Внутреннюю поверхность колбы ламп накаливания покрывают тонкоизмельченным порошком (помол 300 меш) люминесцирующим при возбуждении излучением нити накала в невидимой части спектра. При этом $\geqslant 95\%$ всего излучаемого нитью видимого света испускается поверхностью лампы. В качестве люминесцентного материала применяют TiO_2 (содержащей $TiO_2 > 98\%$), которую размалывают в шаровой мельнице с 2%-ным р-ром нитроклетчатки в бутилацетате с пластификатором этиллактатом. Колбы тщательно моют, ополаскивают водой, нагретой до 80—90°, пропаривают и сушат сухим воздухом. Суспензию TiO_2 наносят пульверизацией или обливом и сушат 1 час. Вместо TiO_2 могут применяться другие люминесцентные материалы с показателем преломления $> 2{,}0$ и величиной частиц 0,25—10 μ, стабильные в условиях работы лампы.

Б. Гугель

18571 П. Устройство для обнаружения проникающей радиации (Device for detecting penetrating radiation) [General Electric Co.]. Англ. пат. 721867, 12.01.55

В светонепроницаемую пластмассовую оболочку помещают два селеновых фотоэлемента, каждый из которых представляет собой стальную пластину, с нанесенным на нее слоем селена и полупрозрачного проводящего металла. Между пластинами располагают кусочки люминесцентного состава (ЛС), в качестве которого применяют кристаллы NaJ или KF, активированных Tl. Пустоты между кристаллами ЛС заполняют вазелиновым маслом, которое предохраняет ЛС от действия влаги и уменьшает рассеяние света и отражение его от поверхностей фотоэлементов. Проникающая радиация проходит через оболочку и пластины фотоэлементов, возбуждает свечение ЛС и под действием света люминесценции в фотоэлементах возникает фототок, регистрируемый прибором. Можно использовать также только один фотоэлемент, а вместо другого применить отражающую поверхность из Al, из которого в этом случае выполняется оболочка.

Б. Гугель

См. также: Приготовление ZnS—Cu-люминофоров 16910.

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

18572 П. Способ получения кремнеземно-глиноземных катализаторов (Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure — Aluminiumoxyd — Katalysatoren) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 937469, 05.01.56

Полученный действием безводн. алифатич. спирта (предпочтительно несмешивающегося с водой, напр. амилового или содержащего $> C_5$) на Al-опилки, стружки и т. п. в присутствии Hg-соли (J, или $AlCl_3$ предпочтительно $HgCl_2$) алкоголят Al гидролизуют, в результате чего получают взвесь Al_2O_3. Одновременно обработкой р-ра Na_2SiO_3 катионитом (полученным из фенольного или стирольного сополимера) получают золь SiO_2, доводят его до pH 4—7 и энергично перемешивают до перехода в гель, выпадающий в виде тончайших частиц SiO_2. Оба продукта смешивают, отделяют смешанный гель и высушивают. Преимущества этого способа перед существующими: 1) получение чистых золей и гелей обеих окисей, не требующих промывки; 2) получение геля SiO_2 в виде тончайших частиц, что делает излишним его механич. измельчение; 3) значительно меньшие затраты на сырье, сооружения и оборудование; 4) получение выходов, превы-

шающих 95% от веса израсходованных окисей. Приведены схемы 2 установок. Я. Кантор

18573 П. Метод приготовления катализаторов. Планк (Method of preparing catalysts. Plank Charles J.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2746936, 22.05.56

Патентуется улучшение в процессе приготовления катализатора (К), состоящего из слоя Cr_2O_3 на гранулированной пористой Al_2O_3. Поры гранул (Г) Al_2O_3 частично заполняют химически инертной летучей без остатка жидкостью (Ж) (напр., H_2O), и эти частично заполненные Г приводят в контакт с р-ром соединения Cr, способного разлагаться до Cr_2O_3, в течение времени, достаточного для проникновения этого р-ра в поры Г на глубину, достаточную, чтобы вместить каталитич. кол-во Cr_2O_3 в этих порах. Затем сушат обработанные Г, чтобы удалить всю Ж и р-ритель соединения Cr. Получают гранулированный К, имеющий сердцевину из Al_2O_3 и оболочку из Al_2O_3, пропитанной каталитич. кол-вом Cr_2O_3. В. Шацкий

18574 П. Структура и состав катализатора. Гудри (Catalytic structure and composition. Houdry Eugene J.) [Oxy-Catalyst, Inc.]. Пат. США 2742437, 17.04.56

Катализатор (К) состоит из прочного носителя (Н), выполненного из каталитически инертного, непроницаемого материала, на внешнюю поверхность которого нанесена каталитически активная окись металла (ОМ) в виде тонкой прочно прилегающей поверхностной пленки толщиной 0,013—0,381 (0,025—0,152) *мм*. Эта пленка ОМ пропитана меньшим по весу (30 вес.% от ОМ) кол-вом мелкораздробленного каталитически активного металла (АМ). Н имеет форму и размеры, приспособленные для монтажа К в реакционном пространстве. Каталитически активная пленка не соприкасается с соседними поверхностями. Пример. Для окисления применяют: в качестве Н — фарфор; ОМ — окислы Al, Th, Mg и Be; АМ — Pt, Ru, Pd, Ag, Cu, Ag-Cr, Cu-Cr, Cu-Mn, Ni и Co. В. Шацкий

18575 П. Способ приготовления катализатора, предназначенного для получения динитрилов (Procédé de préparation d'un catalyseur destiné à la fabrication de dinitriles) [Toyo Koatsu Ind., Incorp.]. Франц. пат. 1109767, 1.02.56

4 *г* NH_4VO_3 растворяют в 200 *мл* воды, добавляют 37,6 *г* KOH и нагревают (при этом выделяется NH_3); затем в р-р вводят 52 *г* 98%-ной H_3PO_4 и разбавляют смесь водой до 1000 *мл*; pH р-ра $\leqslant 7$. В полученный р-р погружают на 30 мин. металлич. сетку, в которой помещены 100 *г* гидрозоля SiO_2. Фосфаты и ванадаты адсорбируются на гидрозоле SiO_2. Затем сетку вынимают, сушат и содержимое прокаливают 3 часа при 300°. Катализатор дает возможность получить при 350° динитрил с 83%-ным выходом. Приведен метод получения катализатора на основе молибдата. Ю. Михайленко

18576 П. Производство твердых катализаторов полимеризации. Уоткинс (Manufacture of solid polymerization catalysts. Watkins Charles H.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США, 2748090, 20.05.56

Смешивают соль металла VIII группы периодической системы (напр., Ni) с окислом фосфора (P_2O_5) или H_3PO_4, смесь прибавляют к твердому адсорбенту или шламу из адсорбента (Al_2O_3 и SiO_2) при pH = = 7 ÷ 10, затем сушат и прокаливают этот состав при 315—650° в течение 1—8 час., после чего обрабатывают продукт галогенидом бора (BF_3). В. Шацкий

18577 П. Способ обработки платиновых катализаторов. Шписке, Крюгер, Риссе (Verfahren zur Behandlung von Platinkatalysatoren. Spiske Franz, Krüger Adolf, Risse Karl) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 950192, 4.10.56

Для удлинения срока жизни Pt-катализаторов (применяющихся, напр., при окислении NH_3), изготовленных из узких Pt-лент, сплетенных в виде дисков, эти диски время от времени перевертывают, или вращают вокруг оси, или освобождают от Pt-пыли. В. Шацкий

18578 П. Усовершенствование катализатора, содержащего платину, применяемого для реформинга (Perfectionnements à un catalyseur de reforming contenant du platine) [The Atlantic Refining Co, et W. R. Grace & Co.]. Франц. пат. 1113219, 26.03.56

SiO_2 и один или несколько из окислов: Al_2O_3, ZrO_2, MgO, ThO_2, пропитывают р-ром H_2PtCl_6 или H_2PdCl_6 в закрытой камере во влажной атмосфере при 88—110° в продолжение 3—48 час. Массу сушат и восстанавливают H_2 при 177—560°. Получают катализатор, применяемый в процессах изомеризации парафинов и дегидрогенизации нафтенов в течение нескольких месяцев. Ю. Михайленко

18579 П. Метод регенерации закисномедных катализаторов синтеза акрилонитрила (Method of prolonging the period of activity of cuprous salt catalysts in the synthesis of acrylonitrile) [Ciba Akt.-Ges.]. Англ. пат. 727898, 13.04.55

При получении акрилонитрила из C_2H_2 и HCN в присутствии катализатора Ньюльэнда (К) (водн. р-р Cu_2Cl_2, NH_4Cl, конц. HCl с добавкой Cu) последний регенерируют, адсорбируя побочные продукты неорганич. или органич. поверхностноактивными в-вами: кизельгур, активный С (животный, кровяной) искусств. смолы (аминопласт, фенопласт). Суспендированный в К мелкораздробленный отработанный адсорбент отфильтровывают. Лучше пропускать по крайней мере часть К через очиститель. После потемнения К до коричнево-красного цвета и выделения капель масла К частично пропускают через очиститель с активным С. Через 7—8 дней осветленный К используют, а уголь заменяют. Дана схема. Ю. Голынец

18580 П. Регенерация катализатора процесса синтеза спиртов. Мерцуэйллер (Catalyst recovery from alcohol synthesis process. Mertzweiller Joseph K.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2751403, 19.06.56

Co-катализатор из продуктов карбонилирования (ПК) олефинов отмывают при 65,8—93,5° в течение 30—120 мин. водн. р-ром органич. к-ты, Co-соли которой растворимы в воде (CH_3COOH, HCOOH, C_2H_5COOH), напр. в 5% CH_3COOH, взятой в кол-ве 5—20% от объема ПК. Водн. р-р катионной и анионной форм Co подкисляют и окисляют воздухом в соли Co^{2+} при 37,7—65,8°, pH 5—6, в течение 0,1—2 час. в присутствии олефина и Na-соли жирной к-ты с $\geqslant 8$ атомами C, Co-соли которой растворимы в олефине (олеиновая, стеариновая, нафтеновая, пальмитиновая; кубовый остаток дистилляции спиртов, обработанный щелочью при повышенной т-ре, напр. при 260° в течение 6 час.). Р-р Co в олефине направляют на карбонилирование. Отмытые от Co ПК промывают при 74° водой и направляют на гидрирование. Пример. При окислении водн. р-ра ПК при 54,5—60° (конц-ия Co 1.76 вес.%) в течение 15 мин. выделено 99% Co. В водн. р-ре осталось в анионной форме 0,09% всего кол-ва Co. Дана схема. Ю. Голынец

18581 П. Способ получения аморфной мелкозернистой кремнекислоты (Verfahren zur Herstellung von amorpher feinteiliger Kieselsäure) [Silinwerk van Baerle & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 956495, 17.01.57

К водн. суспензии кремнекислоты (I) прибавляют одновременно стехиометрич. кол-ва р-ров силиката щел. металла (растворимого стекла) и к-ты (HCl). Образующаяся мелкозернистая I сохраняет структуру введенных «зародышей». Процесс проводят при 50—85° и энергичном перемешивании. Применяющуюся в ка-

честве наполнителя I, содержащую небольшие кол-ва силикатов металлов II и III групп периодич. системы, получают аналогичным образом на «зародышах» соответствующего состава (I с необходимыми примесями). Л. Херсонская

См. также: Св-ва силигагеля 18342. Сорбционная способность активированных углей 19214. Применение активированного угля 19483

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

18582. Новая теория механизма действия свинцовых аккумуляторов. Конов (En ny teori för blyackumulatorns reaktionsmekanism. Konow Ruben V.), Tekn. fören. Finland förhandl., 1955, **75**, № 6, 126—128 (шведск.)

Рассмотрены различные точки зрения на механизм процессов заряда и разряда в Pb-аккумуляторах. В свете новейших представлений о строении молекул и комплексных соединений приведены соответствующие ур-ния и схемы р-ций. Начало см. РЖХим, 1956, 9468. М. Голомбик

18583. Новые сплавы для решеток свинцового аккумулятора, улучшающие его качество. Страусс (New grids improve lead-acid cells. Strauss Howard J.), Electronic Inds and Tele-Tech, 1957, **16**, № 7, 39, 118 (англ.)

Усовершенствования аккумулятора, проведенные в последнее время, касаются прежде всего решеток, которые изготовляются из сплава Ca-Pb или Pb-Sb, но с небольшими добавками As и Ag. В первом случае решетки из Pb-Ca-сплава обеспечивают устойчивость против коррозии при буферном режиме, второй состав решеток вчетверо удлиняет срок службы при режимах разряда большими токами. Применение новых видов пластмасс позволило усовершенствовать сепарацию и конструировать аккумуляторы со свободно подвешенным блоком электродов. Б. Герчиков

18584. Щелочной серебряно-кадмиевый аккумулятор. Говард (The silver-oxide-cadmium alkaline secondary battery. Howard Paul Lindsay), IRE Nat. Convent. Rec., 1957, **5**, N 6, 87—90 (англ.)

Описан щел. аккумулятор (А), имеющий в качестве электродов Ag_2O и губчатый Cd. Горизонтальный участок разрядной кривой находится при 1,1 *в* и зависит от скорости разрядки; напряжение при зарядке находится на уровне 1,6 *в* и может быть доведено до 2,3 *в* без ущерба для А. А способен также выдерживать временные перенапряжения. Оптимальный режим разрядки 10—15 час.; при более быстрой разрядке отдача А несколько снижается. А отличается большим сроком службы; даже при конечном напряжении зарядки 2,0—2,1 *в* А способен работать свыше 2000 циклов. Уд. емкости по весу и объему в 2,5 раза больше, чем в Ni-Cd А. Отношение описываемого А к механич. воздействию (удар, тряска, ускорение) такое же, как обычных Ag-Zn А. В. Левинсон

18585. Изучение поверхности электродов. Часть 3. Точки на поверхности электродов, на которых во время электролиза воды пузырьки газа образуются наиболее часто. Муракава (電極の表面狀態に關する硏究. 第3報. 水電解の際にガス泡が發生し易い場所について. 村川享男), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 5, 280—283, E61—E62 (японск.; рез. англ.)

Исследованы условия выделения H_2 и O_2 во время электролиза H_2O с применением в качестве материала электродов Pt, Ni, Cu и Al высокой чистоты. На электродах из 99,95% Pt выделение как H_2, так и O_2 происходит вдоль царапин или трещин; напряженность поля в этих местах более чем в 3 раза выше среднего значения напряженности на поверхности. На катоде из 99,94% прокатанной Cu пузырьки газа выделяются хаотически, но точки выделения газа остаются постоянными при неизменной *D*. На катоде из литой Cu газ выделяется лишь вдоль границы зёрен, в местах, где, по-видимому, осаждается Fe. На электроде из 99,99% Cu большинство пузырьков выделяется вдоль царапин. Такое же явление наблюдается на электроде из 99,5% Ni; наличие примесей в этом случае не играет роли, так как перенапряжение на них больше, чем на самом Ni, и, кроме того, они легко могут образовать с Ni твердые р-ры. На катоде из 99,95% литого Al, с которого предварительно путем погружения в смесь HCl и HF была снята оксидная пленка, пузырьки образовались вдоль границы зерен, в местах осаждения Fe. Таким образом, можно считать установленным, что образование пузырьков газа происходит либо в местах с повышенной напряженностью поля, либо при наличии примесей, перенапряжение которых ниже, чем перенапряжение материала электрода. Часть 2 см. РЖХим, 1956, 67256 В. Левинсон

18586. Строение слоев окиси алюминия в электролитических конденсаторах и их электрические свойства. Голик, Новотный (Der Aufbau von Oxydschichten an Elektrolytkondensatoren und deren elektrische Eigenschaften. Holik L., Nowotny H.), Metall, 1957, **11**, № 9, 737—740 (нем.)

Получаемые на чистом 99,85—99,99%-ном Al слои окиси должны обладать различной структурой в зависимости от условий применения электролитич. конденсаторов. Описаны методы исследования окисных слоев. Структура определялась рентгенографически. Исследование показало, что в конденсаторах, предназначаемых для постоянного напряжения, следует вести процесс электролитич. образования окиси алюминия так, чтобы получалась кристаллич. γ-Al_2O_3, нерастворимая в смеси $H_3PO_4 + H_2CrO_4$. Для конденсаторов, работающих в условиях переменного напряжения, наилучшие результаты дает аморфный слой Al_2O_3. Б. Герчиков

18587. Физические свойства электроосажденных металлов. Сач (The physical properties of electrodeposited metals. Such T. E.), Metallurgia, 1957, **56**, № 334, 61—66 (англ.)

Обсуждаются роль физ. свойств электролитич. покрытий (сопротивление износу, усталости, растяжению, пластичность, твердость) в различных областях их применения, и влияние различных факторов на физ. свойства покрытий (наводораживания, внутренних напряжений). Рассматриваются физ. свойства Cr-, Cu-, Ni-, и Zn-покрытий. Библ. 24 назв. З. Соловьева

18588. Влияние добавок различных поливалентных анионов металлов к щелочной ванне на процесс анодирования магния. Мак-Нейл, Уик (Effects of various polyvalent metal anion additions to an alkaline magnesium anodizing bath. McNeill W., Wick R.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 6, 356—359 (англ.)

Защитные анодные пленки на сплаве Mg были получены в ванне состава (в *г/л*): KOH 150, $Al(OH)_3$ 30 (высушенный гель), KF 35, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 35. В указанную ванну вводились в кол-ве 0,086 *моль/л* добавки хромата, вольфрамата, ванадата, станната и перманганата. Т-ра ванны 24°, $D = 1{,}6$ *а/дм*² (частота переменного тока 60 *гц*), продолжительность обработки 90 мин., напряжение в конце процесса анодирования ~ 80—90 *в*. Коррозионные испытания показали, что наилучшими защитными свойствами обладают пленки, полу-

ченные в ванне с добавкой ванадат-ионов. Коррозионная стойкость анодных пленок значительно повышается после обработки в течение 45 сек. в р-ре, содержащем 10% NH_4HF_2 и 2% $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. Без последующего промывания в воде образцы сушатся и затем помещаются в атмосферу со 100%-ной влажностью на 4 часа при т-ре 79,4—82°, в результате чего происходит «старение» пленок и повышение их защитных свойств. Твердость пленок равна твердости стали, напряжение электрич. пробоя составляет ~ 600 *в*. В зависимости от природы аниона образуются пленки различного цвета; напр. в ванне с добавками хромата или ванадата получаются пленки зеленоватого цвета. П. Щ.

18589. Электрохимические методы декоративной обработки поверхности алюминиевых изделий. Щиголев П. В., Ж. Прикл. химии, 1957, **30**, № 6, 882—887

Исследованы процессы электролитического и хим. полирования Al, анодирования электрополированного Al постоянным и переменным током и окрашивания анодных пленок в различные цвета. Для электрополировки техн. Al и его сплавов АМГ и АМЦ предложен электролит состава (в вес.%): H_2SO_4 34; H_3PO_4 34, CrO_3 3,6, H_2O 28,4. Режим полирования: D_a = 20—30 *а/дм²*, т-ра 80—90, продолжительность обработки 3—6 мин. Приведены также составы ряда электролитов, обеспечивающих качественную хим. полировку Al. Для анодирования электрополированного Al переменным током предложены следующие условия: электролит — 20%-ный р-р H_2SO_4; D_a = 2 *а/дм²*, т-ра 18—20°, продолжительность анодирования 20—30 мин.; анодирование постоянным током можно осуществлять при том же режиме в течение 15—20 мин. Рассмотрены различные способы окрашивания анодированного Al орг. красителями и неорг. растворимыми и нерастворимыми соединениями (пигментами), а также выяснено влияние различных видов обработки анодированных образцов до и после окрашивания на устойчивость их окраски в спирте и водопроводной воде при комн. т-ре и в кипящей воде. П. Щиголев

18590. Атмосферо-устойчивое цветное анодирование. Ханстон (Weather-resistant colour anodising. Hanstock R. F.), Light Metals, 1957, **20**, № 230, 151 (англ.)

Рассматривается вопрос об использовании анодированных и окрашенных деталей и изделий из Al и его сплавов в атмосферных условиях (архитектурная отделка зданий, отдельные детали автомобилей и др.). Указаны общие требования, предъявляемые к процессам анодирования и окрашивания архитектурных деталей из алюминия и его сплавов, и приведены данные о их коррозионной стойкости в реальных условиях эксплуатации. П. Щиголев

18591. Защитно-декоративное анодирование алюминиевых изделий. Грилихес (Protective decorative oxidizing of aluminium articles. Grilikhes S. J.), Chem. Age India, 1957, **8**, № 2, 212—215 (англ.)

Описана технология процесса защитно-декоративной обработки поверхности изделий из Al: обезжиривание поверхности в органич. р-рителях или щел. р-ре, осветление в HNO_3, хим. или электролитическое полирование, анодирование в H_2SO_4 при стандартном режиме, окрашивание органич. красителями или неорганич. пигментами и уплотнение окрашенной пленки в дистилл. воде. П. Щиголев

18592. «Автоматический цикл» упрощает отделку поверхности. Ридл («Autocycling» simplifies surface finishing. Riddle C. J.), Aviat. Age, 1956, **25**, № 1, 128—131 (англ.)

Описан полностью автоматизированный процесс отделки поверхности самолетных деталей из сплавов Al. Весь процесс осуществляется в двух ваннах (В), одна из которых периодически заполняется различными р-рами. После окончания обработки в 1-й В детали при помощи транспортирующего устройства переносят во 2-ую В и подвергают анодированию, а в 1-ую В поступает новая загрузка. Анодированные детали снова переносят в 1-ю В, в которой последовательно осуществляется горячая промывка, уплотнение анодной пленки и сушка. Р-ры для проведения различных процессов перекачивают из промежуточных резервуаров при помощи насосов. Продолжительность наполнения и опорожнения В равна 20—30 сек. Питание В током осуществляется Ge-выпрямителями, дающими постоянный ток силой в 3000 *а* и напряжением 50 *в*. Е. З.

18593. Электролитическая заточка хирургического инструмента. Федуркин В. В. Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 3 (22), 68—71

Заточка возможна, если угол заострения инструментов лежит в пределах 10—25°, причём режущая кромка инструмента свободна от всяких видимых глазом механич. повреждений. Для заточки применяется электролит состава (в *г/л*): CrO_3 180, H_3PO_4 (кристаллич.) 1470. Т-ра 70°, оптимальная D_a = 25 *а/дм²*, продолжительность заточки 5—60 сек., в 1 *л* электролита можно заточить ~ 12 тыс. скальпелей. Сообщается о двух освоенных произ-вом типах аппаратов для электролитич. заточки инструментов. И. Ерусалимчик

18594. Микроскопическое наблюдение и исследование электролитического полирования. Новый прибор для полирования и его применение. Цецше (Die mikroskopische Überwachung und Untersuchung des elektrolytischen Polierens. Ein neuartiges Elektropoliergerät und seine Anwendung. Zetzsche R.), Klepzig Fachber., 1957, **65**, № 7, 260—265 (нем.)

Описано устройство портативного прибора, позволяющего производить микроскопич. наблюдение за изменением состояния поверхности металла в процессе электролитич. полирования. На ряде примеров показана применимость установки для металлографич. исследований структуры металлов. С помощью установки можно быстро и точно определять оптимальные условия полирования, не снимая кривые зависимости D_a от напряжения на ванне, а также пригодность того или иного электролита для полирования данного металла. П. Щиголев

18595. Цианид натрия в ваннах золочения. Эльзер (Natriumzyanid in Goldbädern. Elser) Metalloberfläche, 1957, **11**, № 7, 239 (нем.)

Обсуждается роль NaCN в цианистых электролитах для осаждения Au. Показано, что растворимость NaCN в электролитах значительно меньше, чем KCN, но в нормальных ваннах золочения не достигается предела насыщения по конц-ии NaCN. Поэтому в ваннах с нормальным содержанием Au и нерастворимыми анодами можно вместо KCN с успехом применять NaCN. В электролитах с растворимыми анодами или высоким содержанием Au присутствие NaCN оказывает вредное действие на качество Au-покрытий, так как происходит выпадение солей из р-ра, уменьшение конц-ии Au и нарушение нормальной работы анодов и всего состава электролита. З. Соловьева

18596. Методы определения серебра и висмута в электролитах для серебрения высокочастотной керамики. Плоцек (Stanovení stříbra, případně vizmutu v přípravcích pro postříbřování keramiky. Plocek Ladislav), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 10, 228—230 (чешск.)

Обзор. Библ. 9 назв. М. Мельникова

18597. Получение цинковых покрытий из цинкосульфатных электролитов. Рыкова А. В., Рудой Е. П., Металловедение и обработка металлов, 1957, № 8, 33—37

Изучено электроосаждение и свойства Zn-покрытий

из фосфатных, кислых и щел. электролитов. Установлено, что из кислых электролитов (ZnO 30—50 *г/л* + H_3PO_4 100—200 *г/л*) при обязательном перемешивании осаждается мелкокристаллич., хорошо сцепляющийся, почти беспористый Zn-осадок. Из щел. электролитов состава (в *г/л*): ZnO 10, $NaCN$ 10, $NaOH$ 20, Na_3PO_4 10) тоже получаются качеств. осадки, но с меньшей скоростью, без перемешивания. $D_к$ = 6—15 *а/дм²*, Zn-осадки содержат 0,06—1,88% P, твердость их 78—100 *г/мм²*. При введении в кислый электролит $NiSO_4$ твердость осадков Zn возрастает до 330 *г/мм²* (осадки содержат Ni). Проверено, что Zn-покрытия обладают высокими антикоррозионными свойствами и могут применяться для защиты в атмосферных условиях, а также как подслой (вместо Cu и Ni) при декоративном хромировании. З. Соловьева

18598. Цинкование в аммиачном электролите. Семерюк В. И., Емельяненко Г. А., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 9, 1413—1416

Проведены испытания нового варианта аммиачного электролита состава (в *г/л*): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 60—65, NH_4Cl 150, H_3BO_3 20, NH_3 20—25, желатина (после добавления NH_3) 2; pH — 10, т-ра 17—20°. Методом снятия поляризационных кривых показано, что осаждение Zn сопровождается заметной хим. поляризацией, вызванной, по-видимому, замедленностью разряда аммиачных комплексов $[Zn(NH_3)_x]^{2+}$, где x зависит от конц-ии NH_3. Без желатины при $D_к$ до 1,5 *а/дм²* осадки Zn компактные, от 1,5 до 2 и выше — шероховатые (наблюдается совместное выделение Zn и H_2) и при 3 *а/дм²* получается грубодисперсный порошок. Добавка желатины обеспечивает повышенную поляризацию при разряде $[Zn(NH_3)_x]^{2+}$, осадки Zn становятся мелкокристаллич. и увеличивается РС данного электролита, приближающаяся к РС цианистых электролитов. Оптимальная $D_к$ = 0,5—1,0 *а/дм²*, ВТ > 95%. Электролит устойчив в работе, пластичность и сцепление осадков с основой хорошие. В аммиачном электролите можно цинковать Al-детали, предварительно активированные при 25—40° в р-ре состава (в *г/л*): $NaOH$ 150, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 60. Н. Михайлов

18599. Электролитический цинковый порошок. Шоме (Electrolytic zinc powder. Shome S. C.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 5, 403—406 (англ.)

Изучены условия электроосаждения Zn-порошка из Na_2ZnO_2 при комнатной т-ре. Наиболее подходящим катодом является латунь (на Fe больше выделяется H_2), анод — Zn. Лучшим является электролит, содержащий 20—30% $NaOH$ и 3—6% Zn. $D_к$ = 20—35 *а/дм²*. Средний $ВТ_к$ = 78%, остальной ток расходуется на выделение H_2. Zn осаждается в виде тонкого порошка, покрытого тонким слоем гидроокиси. При применении вращающегося Zn-анода расход электроэнергии на единицу Zn-порошка примерно вдвое меньше, чем с нерастворимым анодом, напр. Ni. З. Соловьева

18600. Блестящие гальванические покрытия. Луазо (Dépots électrolytiques brillants. Loiseau J.), France-inds, 1957, **4**, № 25, 35—37 (франц.)

Рассматривается влияние состояния и подготовки поверхности, состава электролита и условий электролиза на блеск покрытий, а также получение блестящих Ni-, Cu- и Cr-покрытий. З. Соловьева

18601. О механизме пористого хромирования. Фирой (Asupra mecanismului de cromare poroasă. Firoiu I.), Rev. chim., 1957, **8**, № 7, 471—479 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Изучено влияние на пористость (П) Cr-покрытий $D_к$, т-ры электролита, конц-ии CrO_3, соотношения CrO_3/SO_4^{2-}, содержания Cr^{3+}, а также $D_а$ и т-ры р-ра при анодном травлении осадков. Опыты производились в электролитах с различным содержанием CrO_3 (150—450 *г/л*), в которых покрывались основания цилиндрич. образцов с поверхностью 0,02 *дм²*. Поверхностная П измерялась путем планиметрии поверхностей каналов на микрофотографиях при 86-кратном увеличении. Объемная П определялась методом заполнения пор стеарином. Установлено, что с изменением $D_к$ поверхностная П Cr-осадков проходит через минимум, который увеличивается со снижением т-ры. Сверх определенной $D_к$, значение которой зависит от состава и т-ры ванны, канальчатая П переходит в точечную. П заметно падает с ростом т-ры. Увеличение соотношения CrO_3/SO_4^{2-} уменьшает П. Увеличение конц-ии CrO_3 снижает П и ВТ, вследствие чего конц. р-ры не рекомендуются для пористого хромирования. Cr^{3+} мало влияет на П, глубина пор и П растет с $D_а$ и временем анодного травления. Т-ра анодного травления мало влияет на П. Я. Матлис

18602. Электроосаждение имитации золота. Люй Жун-чэн, Осикири (模造金の電氣メッキ. 呂戊辰, 押切芳之), 金屬表面技術, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, **8**, № 4, 19—24 (японск.; рез. англ.)

Изучалось поведение ряда сплавов, имитирующих золото, при действии р-ра $Na_2S_2O_3$. Установлено, что, как правило, цвет сплавов слегка изменяется в зависимости от их однородности; отмечается уменьшение кол-ва Zn на поверхности и осаждение CdS. Сплавы, осажденные из ванны, в которую добавлено Au, окраски не меняют. Выделены 3 группы таких сплавов: Cu-Zn-Au, Cu-Zn-Ni-Au, Cu-Zn-Au-Cd-Ni. Максим. содержание Au 20%, миним. 5—7%. В. Левинсон

18603. О возникновении пятен на поверхности медных гальванических покрытий от действия знакопеременных напряжений. Судзуки (Über die Entstehung der Flecken an der Oberfläche von kathodischen Kupferniederschlägen bei Wechselbeanspruchung. Zuzuki Masahiko), Z. Metallkunde, 1957, **48**, № 7, 395—398 (нем.; рез. англ.)

Металлографически исследован процесс возникновения красно-бурых пятен на катодных Cu-покрытиях, подвергавшихся действию переменного изгиба. Установлено, что в местах расположения пятен наблюдается грубозернистая структура, резко отличная от равномерной столбчатой структуры Cu-слоя в других местах. Установлено, что это изменение в структуре, происходящее под воздействием знакопеременных напряжений, начинается на границе покрытия с основным металлом, и появление пятен не может объясняться влиянием окружающей атмосферы. Показано также, что образование грубозернистой структуры не зависит от материала подкладки и не связано с наличием структурного соответствия кристаллич. решеток основного металла и покрытия, а является следствием усталостных напряжений. При увеличении напряжения или числа циклов эта структура распространяется от границы до поверхности покрытия и проявляется в виде пятен. Л. Е.

18604. Электроосаждение сплавов хром-молибден. Шоме (Electrodeposition of chromium-molybdenum alloys. Shome S. C.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 5, 399—403 (англ.)

Изучен процесс электроосаждения сплава Cr-Mo из р-ра: $CrO_3 + H_2SO_4 + H_2MoO_4$. При увеличении конц-ии H_2MoO_4 в р-ре процент Mo в осадке увеличивается. С увеличением кол-ва Mo в осадке вид их меняется от блестящих до матовых; осадки имеют тонкую структуру и полируются до блеска. Напряжение на ванне растет с увеличением конц-ии Mo в р-ре, ВТ уменьшается. Т-ра ванны мало влияет на состав осадков, хотя при 25° Mo в осадке немного меньше. Снижение т-ры ухудшает внешний вид осадков, увеличи-

вает ВТ. Осаждение при т-ре >40° невозможно из-за осаждения $MoCrO_4$. Увеличение $D_к$ увеличивает содержание Mo в сплаве. При $D_к = \sim 8$ *а/дм²* блестящие осадки содержат 1,2% Mo, но ВТ и РС низкие. Лучшие осадки Cr-Mo получаются при соотношении SO_4''/CrO_3 в р-ре = 1/100. При меньшей конц-ии H_2SO_4 образуются окиси, содержащие Cr и Mo. Блестящие покрытия, содержащие 0,8% Mo, получаются при соотношении SO_4''/CrO_3 = 1/50, но РС низкая. Из р-ра, содержащего 400 *г/л* CrO_3, 4 *г/л* H_2SO_4 и 360 *г/л* H_2M_4O, при 40° и ~ 15 *а/дм²*, осадки содержат 1,7% Mo. При больших $D_к$ процент Mo растет и осадки содержат некоторое кол-во окиси. З. Соловьёва

18605. Гальваническое хромирование из холодных ванн. Фаличева А. И., Левин А. И., Тр. Уральского политехнического ин-та, 1957, сб. 69, 50—64

Для получения осадков хрома высокого качества были испытаны ванны, содержащие CrO_3 и H_2SO_4 при т-рах 20 ± 2°. Показано, что при накоплении Cr^{3+} в ванну следует добавлять H_2SO_4 до 3% (от веса CrO_3). При содержании Cr^{3+} свыше 6,75 *г/л* электролит (Э) прорабатывают постоянным током с использованием диафрагмы и анода больших размеров. Коррозионные испытания показали, что при низких т-рах электролит обладает небольшим агрессивным действием. Покрытия Cr, полученные из Э, содержащего примесь Cu от 0,1 до 0,5 н., имеют характерную для блестящего Cr сетку трещин. Вредное влияние примеси Fe начинает проявляться, когда конц-ия его превышает 3 *г/л*. Органич. примеси в ванне приводят к росту содержания Cr^{3+} и к потере блеска осадка. Наиболее качеств. осадки Cr получены в ваннах, содержащих CrO_3 100—150 *г/л* и H_2SO_4 2—3% от веса CrO_3. Добавка H_2SO_4 препятствует образованию пленки из $Cr(OH)_3$, из-за образования хорошо растворимых соединений типа $[Cr_2(OH_2)_4(SO_4)_4]$. При $D_к = 4 - 10$ *а/дм²* ВТ = 24%. А. Левин

18606. Гальванопластика тонких пленок с высоким допуском. Хампсон (Electroforming... thin films to close tolerances. Hampson Robert W.), Amer. Machinist, 1957, **101**, № 12, 121—123 (англ.)

Описан способ произ-ва визирных нитей для оптич. приборов гальванопластич. способом. З. Соловьева

18607. Простейшая конструкция автоматического терморегулятора для гальванических ванн. Жих В., Чепелевский И., Автомоб. транспорт, 1957, № 7, 25

Для автоматич. регулирования т-ры ванн для гальванич. покрытий предлагается простейшая схема, в которой магнитный пускатель, включающий электронагреватели печи, управляется контактным стеклянным термометром с магнитной установкой контрольной точки через промежуточное реле. И. Ихлов

18608 П. Метод разряда наливных элементов. Чабб, Дайнс (Method of discharging electrolytic cells. Chubb Melvin F., Dines James M.) [The Eagle-Picher Co.]. Пат. США 2745892, 15.05.56

Недостатками наливных гальванич. батарей (Б) Cu_2Cl_2-Mg являются слишком малая сохранность в активированном состоянии (от одного до трех часов) и высыхание электролита в гигроскопич. электролитоносителе во время работы ввиду разогрева Б. Испарение электролита сокращает емкость Б, особенно в верхних слоях атмосферы. Добавка к электролиту 15—25% глицерина улучшает свойства Б. Вместо глицерина можно применять этиленгликоль, пропиленгликоль и т. п. Время хранения Б после активации, благодаря добавкам, удлиняется до 12 час. Б. Герчиков

18609 П. Хлористо-медно-магниевая батарея с прокладкой из целлофана. Чабб, Дайнс (Cuprous chloride magnesium cell with cellophane membrane. Chubb Melvin F., Dines James M.) [The Eagle-Picher Co.]. Пат. США 2745893, 15.05.56

При разряде батарей (Б) системы $Cu_2Cl_2 - Mg$ происходит восстановление намазанной на медную сетку Cu_2Cl_2 до Cu, но с частичным образованием комплексных солей и гидратов, которые прорастают через поры гигроскопич. электролитоносителя и закорачивают Б, снижая ее отдачу. Дополнительная прокладка из целлофана, помещенная между слоями гигроскопич. электролитоносителя, предотвращает прорастание солей меди. Б. Герчиков

18610 П. Стабильный первичный элемент. Керквуд, Уэст (Stable voltaic cells. Kirkwood John G., West Fred William) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2747009, 22.05.56

Сухие гальванич. элементы с обычными диафрагмами или загущенным электролитом содержат столько жидкости, что их необходимо тщательно герметизировать. Предлагается электролитоноситель (ЭН), который содержит $\sim 10\%$ жидкости в абсорбированном виде. ЭН или диафрагма являются на ощупь сухими. В качестве ЭН рекомендуются различные смолы или продукты их полимеризации, напр. полиакриловая к-та, полиметакриловая к-та и ее соли, смолы на основе винила или стирола и малеинового ангидрида, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт, поливинилпиридин или пиролидин, поливинилфтальимид, казеин, фенолформальдегид и т. д. Существенно, чтобы ЭН содержал гидрофильные группы — карбоксильные, гидроксильные и т. п. Электролитом служит жидкость (напр. вода, аммиак, амины, гликоли, глицерин и их смеси), в которой смола ЭН набухает. При растворении в этой жидкости соответствующих солей смола, поглощая электролит, становится электропроводной. Приведен способ изготовления медно-цинковых гальванич. элементов с таким ЭН. Б. Герчиков

18611 П. Сухой гальванический элемент. Новотный (Primary dry cell. Nowotny Glenn J.) [Ray-O-Vac Co.]. Пат. США 2745894, 15.05.56

Патентуется галетный элемент, полностью заключенный в оболочку из пластмассы. Металлич. пластина одного из электродов имеет выступающее острие, которое проходит сквозь оболочку галетного элемента, не нарушая его водонепроницаемости. Выступающее острие обеспечивает также электрич. контакт с соседним элементом, проникая сквозь его оболочку. Конструкция должна обеспечивать удобство сборки и герметичность элементов. Б. Герчиков

18612 П. Сухой гальванический элемент (Galvanisk tørelement.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Датск. пат. 79635, 1.08.55

Сухой цилиндрич. элемент, у которого X-образный металлич. анод окружен катодом — полым цилиндром из проницаемого для воздуха и непроницаемого для электролита C-содержащего в-ва. Межэлектродное пространство заполнено деполяризующей смесью, отделенной от анода сепарацией из бумаги или геля. Контакты, электрически связанные с электродами, выведены к открытым концам цилиндра. Стенки катода защищены токонепроводящей и воздухопроницаемой оболочкой. Катод содержит смесь, включающую чешуйчатый графит и микрокристаллич. нефтяную смолу (от 10 до 50%). Кроме того, он может содержать также неактивные в-ва, как, напр., слюду, тальк или асбест. В качестве примера приводятся составные части катода: чешуйчатый графит и измельченный тальк по 3 вес. ч. каждый и микрокристаллич. смола — 1 вес. ч. М. Голомбик

18613 П. Электролит для сухих гальванических элементов. Морхаус, Уэлш (Electrolyte for dry

cells. Morehouse Clarence K., Welsh Jay Y) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2748183, 29.05.56

Предлагается в качестве загустителя электролита сухих гальванич. элементов типа Лекланше, представляющего собой водн. р-р 5—15% $ZnCl_2$ и 15—25% NH_4Cl, применять гранулированный модифицированный крахмал (К) в кол-ве 0,4—0,5 *г/см*³ электролита. Модификация К состоит в обработке его эфирообразующими реагентами с 2 функциональными группами, напр. эпихлоргидрином, пропилендихлоридом и др. В зависимости от кол-ва примененного для модификации реагента К в большей или меньшей степени способен замедлять процесс разложения и разжижения электролитной пасты. Предлагается применять в качестве загустителя примерно равные кол-ва модифицированного К с большой и малой ингибирующей способностью. Рекомендуется предварительно приготовить сгуститель, для чего ~ 65% электролита нагревают до 80—95° в течение 5—11 мин. с частью К и после охлаждения до 40° смешивают с остальной порцией электролита и К. Элементы, изготовленные на основе описанного электролита, обладают повышенной ёмкостью и сохранностью. В. Левинсон

18614 П. Гальванический элемент с сепаратором из полупроницаемого материала. Соломон (Galvaniskt element av det slag, där elektroderna hållas åtskilda av separatorer bestående av ett ark av semipermeabelt material. Solomon F.). Шведск. пат. 155888, 4.09.56

В гальванич. элементе сепаратор из листового полупроницаемого материала выступает за края электрода и спрессован с ним. Верхний край листа сепаратора, выступающий из электролита, для защиты от действия воздуха и газов покрывают полиметилакрилатом, поливинилацетатом, полистиролом или сополимерами винилацетата и хлористого винила или стирола с бутадиеном или с акрилонитрилом. Многослойный сепаратор покрывается по торцу так, чтобы он был окружен рамкой из материала покрытия. К. Герцфельд

18615 П. Покрытие цилиндрических трубок для электродных пластин свинцовых аккумуляторов. Ямаура (ファイバークラッド式鉛蓄電池極板用圓筒管製造造方法. 山浦正夫), 湯淺電池株式會社, Юаса дэнтикабусики кайся]. Японск. пат. 4365, 27.06.55

Порошок сополимера хлорвинила (30—70%) и винилиденхлорида взвешивают в воде, используя в качестве суспензоида какое-либо поверхностноактивное в-во. Содержание сополимера в суспензии зависит от того, какими качествами должна обладать стеклянная трубка, и колеблется от 10 до 60%. Размерность зерен сополимера обычно 1—2 μ. Полученную суспензию наносят на поверхность стеклянной трубки, приготовленной из стеклянного волокна. Затем эта трубка подогревается или же на несколько часов оставляется в покое при комнатной т-ре, пока не испарится вода, содержащаяся в суспензии. После этого трубка вновь подогревается, в результате чего смола расплавляется и полностью покрывает всю поверхность трубки тонким слоем. Такое покрытие трубок аккумулятора повышает их хим. стойкость, не снижает емкости аккумулятора, увеличивает его механич. прочность и дает возможность снизить расходы на его изготовление, поскольку вместо органич. р-рителей, которые применялись до сих пор для растворения феноловых смол, в качестве р-рителя используется вода. В. Зломанов

18616 П. Электрод для химических источников тока. Брандт (Electrode for galvanic cells. Brandt Gustaf Eric) [Aktiebolaget Tudor]. Пат. США. 2747007, 22.05.56

Трубки для электродов трубчатого Pb-аккумулятора состоят из верхнего слоя, изготовленного из перфорированного полихлорвинила или другой термопластич. достаточно эластичной массы, и нижнего слоя из тонкой стеклоткани, не имеющей перфорации. Такое устройство трубок обеспечивает прочность и устойчивость электрода при набухании активной массы и оползании ее, так как слой стеклянной ткани не пропускает частиц массы. Б. Герчиков

18617 П. Изготовление пористого угля для положительных пластин аккумуляторов. Нагасима (蓄電池陰極に適用する多孔質炭素の製法. 長島一). Японск. пат. 165, 19.01. 55

Угольный порошок с хорошей электропроводностью смешивают с каменноугольной смолой, пеком, асфальтом или их смесью и таким образом получают гидрофобную смесь. Одновременно с этим приготовляют гидрофильную смесь, состоящую из какого-либо соединения свинца, водн. р-ра мелассы, глицерина, H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ и Na_2SiO_3. Обе эти смеси перемешивают и формуют. Когда гидрофильный компонент смеси затвердеет, ее нагревают до красна, в результате чего получается пористый угольный электрод, затем электролитич. путем активируются соединения свинца, содержащиеся в нем. В. Зломанов

18618 П. Получение сероводорода электролитическим методом. Такэбэ (黄鉄鑛の電解還元による硫化水素の製造方法. 建部敏雄) [日本鑛業株式會社, Нихон когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8410, 21.12.54

В качестве катода используют сульфидные руды, напр. серный колчедан, халькопирит и др. Электролитом служит неорганич. к-та. В результате электролитич. разложения воды выделяется водород, восстанавливающий сульфидную руду, в результате чего образуется H_2S. Этот метод весьма прост и дает возможность получать H_2S в промышленных условиях весьма дешево и в большем кол-ве. Пример. Электродами служат пластины из серного колчедана площадью 10 *см*², расстояние между ними ~3,5 *см*, электролит — 25%-ная H_2SO_4. Ток постоянный, $D_к$ = 3,3—118 *а/дм*². При т-ре электролита 80° и $D_к$ = 66 *а/дм*² ВТ H_2S составляет 75%; при т-ре 80° и $D_к$ = 100 *а/дм*² 96,5%, при т-ре 80° и $D_к$ = 118 *а/дм*² ВТ H_2S может быть доведен до 100%. В. Зломанов

18619 П. Способ поверхностной обработки деталей из алюминия или алюминиевых сплавов. Тёйблер (Förfarande för ytbehandling av föremål av aluminium eller aluminiumlegeringar. Teubler A.) [Vereinigte Aluminium-Werke A-Ges.]. Шведск. пат. 156183, 18.09.56

Патентуемый способ поверхностной обработки деталей из Al или сплавов Al с Mg, Mn, Si, Cu или Zn заключается в обработке детали при т-ре 60—120° в ванне состава (в объемн. ч.): конц. H_3PO_4 50—95, конц. HNO_3 2—30 и 2—40 *г/л* лимонная к-та. Продолжительность обработки от 5 сек. до 10 мин. Пример: 450 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,75), 30,0 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,50), 10,0 *г* лимонной к-ты. Условия полирования: 80°, 3 мин. М. Мельникова

18620 П. Способ анодного окрашивания металлов группы железа. Вронский (Sposób anodycznego barwienia metali grupy żelazowej. Wróński Włodzimierz) [Instytut Włókiennictwa]. Польск. пат. 39664, 20.02.57

Патентуется следующий состав электролита для анодного окрашивания металлов группы железа (в %): $Pb(CH_3COO)_2$ 2,5—3,5 (3), NH_4CH_3COO 4—6 (5), NH_4NO_3 2,5—3,5 (3), $CuSO_4$ или $FeSO_4$ 2—3 (2,5). При применении сетчатого катода можно получить эффективное окрашивание в виде мозаики; при этом разные оттенки получаются в зависимости от толщины проволоки, из которой сделана сетка, и величины отверстий. В. Левинсон

18621 П. Способ хромирования алюминия. Эрлих, Жак, Поразинский, Каминский (Sposób chromowania aluminium. Erlich Jerzy, Żak Tadeusz, Poraziński Stefan, Kamiński Eugeniusz) [Warszawska Fabryka Motocykli]. Польск. пат. 39665, 20.02.57

Для непосредственного хромирования Al предлагается перед нанесением покрытия производить катодное декапирование в обычной ванне для хромирования в течение 20—60 сек. В. Левинсон

18622 П. Масса для изоляции отдельных участков поверхности при хромировании. Козельская (Masa do wytwarzania izolacyjnych powłok na przedmiotach poddawanych chromowaniu. Kozielska Zenobia) [Instytut Materiałów Ogniotwałych]. Польск. пат. 38973, 20.02.56

Для изоляции отдельных участков предметов, подвергающихся хромированию, рекомендуется покрывать их массой состава (в вес. ч.): андезит 48—58, кварцевый песок 38—48, Na_2SiF_6 4, жидкое стекло с модулем 2,7—3,0 в кол-ве 25 на 100 остальных компонентов. Зернистость твердых компонентов массы 0—0,2 *мм*. Начало схватывания 35—45 мин.; конец схватывания 105—115 мин. Масса должна наноситься не позже, чем через 15—20 мин. после ее приготовления. В. Левинсон

18623 П. Электрохимический способ соединения фанерных листов. Аисава (**ベニヤ合板に於ける端面接着法. 相澤直**) [**三井木材工業株式會社**, Мицуи кидзай когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3285, 16.05.55

Края влажных листов фанеры, содержащих до 80° влаги, покрывают смесью состава (в %): отверждающее в-во 5, NaCl 20, карбамидная смола — остальное. Листы фанеры накладывают друг на друга, пропускают между вальцами под давлением 3 *кг/см*² и пропускают в течение 10—30 сек. электрич. ток, пользуясь для этого решетчатыми электродами. В. Зломанов

18624 П. Электролитическое производство титана. Сванстром, Опи (Electrolytic production of titanium. Svanstrom Kjell A., Opie William R.) [National Lead Co.]. Пат. США 2749295, 5.06.56

Способ электролитич. получения металлич. Ti заключается в электролизе расплавленной соли, состоящей из галогенидов щел., щел.-зем. металлов или их смеси, и отличается тем, что газообразный $TiCl_4$ вводится ниже уровня электролита около катода (через внутреннюю полость катода или через пористый катод), причем скорость пропускания тока синхронизирована со скоростью впуска $TiCl_4$, так что последний полностью восстанавливается на катоде до металла с образованием крупнокристаллич. сцепляющегося осадка и не попадает в электролит ванны. Анод нерастворим; он отделяется от катода диафрагмой, немного не доходящей до дна ванны; $D_к$ = 1—6 *а/м*². З. Соловьева

См. также: Электроосаждение Co и Ni 17197. Электролиз растворов сернокислого Cd 17196. Прямой электролиз морской воды 17213. Электролиз треххлористого Ti 17215

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

18625. Взаимодействия основных породообразующих окислов при плавлении. Шерер (Melting relations of the common rock-forming oxides. Schairer J. F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 7, 215—235 (англ.)

Рассмотрены изученные за последние 50 лет диаграммы состояния 1-, 2-, 3-, 4- и отдельные части 5-компонентных систем основных породообразующих окислов: SiO_2, Al_2O_3, FeO, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O и K_2O. Из однокомпонентных систем рассмотрена система SiO_2. Из двухкомпонентных систем рассмотрены системы SiO_2 с Al_2O_3, MgO, CaO, FeO, Na_2O и K_2O. Из тройных систем рассмотрены системы, в которых одним компонентом является SiO_2, а другими: CaO — Al_2O_3, MgO — Al_2O_3, CaO — MgO, CaO — FeO, MgO — FeO, FeO — Al_2O_3, Na_2O — Al_2O_3, K_2O — Al_2O_3, Na_2O — CaO, K_2O — CaO, Na_2O — Fe_2O_3, K_2O — MgO, Na_2O — FeO, Na_2O — MgO, Na_2O — K_2O. Из тройных систем, содержащих более 3 окислов, рассмотрены системы: диопсид — альбит — анортит, форстерит — лейцит — SiO_2, нефелин — калиофилит — SiO_2, лейцит — диопсид — SiO_2, лейцит — анортит — SiO_2, нефелин — FeO — SiO_2, нефелин — диопсид — SiO_2, нефелин — анортит — SiO_2. Из 4-компонентной системы CaO — MgO — Al_2O_3 — SiO_2 рассмотрены тройные разрезы: форстерит — SiO_2 — анортит, $CaSiO_3$ — акерманит — геленит, анортит — диопсид — волластонит. Рассмотрены 4-компонентные системы: CaO — FeO — Al_2O_3 — SiO_2 и K_2O — MgO — Al_2O_3 — SiO_2. Большой успех по изучению многокомпонентных высокоогнеупорных систем обусловлен развитием техники эксперимента, как, напр., применение азотного термометра, позволившего расширить температурную шкалу до точки плавления Pt, применение Pt-PtRh-термопары, применение печи-термостата, позволяющего выдерживать образцы продолжительное время при постоянных высоких т-рах, микроскопич. исследование образцов в прозрачных шлифах, рентгенографич. исследование порошков и применение Fe-тиглей при исследовании систем с окислами Fe. В. Кушаковский

18626. Определение теплопроводности сырья и изделий силикатной промышленности при высоких температурах. Леман, Гацке (Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Roh- und Fertigprodukten der Steine- und Erden-Industrie bei hohen Temperaturen. Lehmann Hans, Gatzke Edith), Tonind.-Ztg., 1957, 81, № 13—14, 217—220; № 15—16, 249—256 (нем.)

I. Обзор существующих методов определения теплопроводности (Т): методов, основанных на чистотеоретич. исчислениях, методов измерений при нестационарном и при стационарном тепловом потоке, калориметрич. абс. методов, сравнительных методов. Библ. 76 назв.

II. Описывается сконструированная авторами установка для определения Т сравнительным методом при стационарном режиме. Устанавливают постоянный перепад т-р внутри образца изучаемого материала и смежного с ним образца материала известной Т. Величины их Т обратно пропорциональны их внутренним температурным перепадам, исходя из чего можно определить искомую Т, измеряя величину температурного перепада. Эта установка позволяет производить серийные измерения на образцах готовой продукции, как и на сырье. Максим. т-ра определения 1500°; средняя 1300°. Время одного определения — 10 час. Результаты повторимы в пределах ±3%. Опыты, проведенные с форстеритом, показали наличие постоянного изменения Т при повторных нагревах. Показано, что Т сырых изделий во время нагрева отличается от таковой после обжига. Т извести имеет тенденцию падать с повышением т-ры. Применение результатов измерений к строительству промышленных печей дает ценные указания для выбора материалов в зависимости от условий и для расчета печного пространства с уче-

том Т обжигаемого материала и ее изменений в процессе обжига. А. Говоров

18627. Рентгенографическое определение расширения кристаллических решеток при высоких температурах. Билс, Кук (Directional dilatation of crystal lattices at elevated temperatures. Beals R. J., Cook R. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 8, 279—284 (англ.)

Рентгенографическое определение структурных параметров кристаллов при высоких т-рах позволяет вычислить величины их абс. термич. расширения. Авторы сконструировали высокотемпературную рентгенографич. камеру обратной съемки, состоящую из собственно камеры, имеющей радиус 6 *см* и форму дуги в 150°, и электропечи с Pt-обмоткой, позволяющей производить нагрев до 1400°. Образец в виде порошка наносится на Pt-пластинку, установленную вертикально в центре печи. Изменения параметров кристаллич. решетки каждого исследуемого в-ва определялись измерением расстояний между К α_1 линиями рентгенограммы при 20, 200, 400, 600, 800, 1000 и 1200°. Расчет межплоскостных расстояний анизотропных минералов и их изменений вследствие термич. расширения производился по ф-лам. Приводятся измеренные коэф. термич. расширения до 1200°, а также графики расширение — т-ра для Al_2O_3, MgO, ZnO, BeO, CaO, StO, рутила и ряда шпинелей. А. Говоров

18628. Гранулометрия и распределение пор. Конопицкий, Энгель (Korngrößenverteilung — Porengrößenverteilung. Konopicky K., Engel G.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, **34**, № 8, 270—273 (нем.)

Изучалась зависимость между распределением и размерами пор в образцах, изготовленных из кварцита или из шамота с глиной, прессованных и обожженных, и гранулометрией исходных кварцита или шамота, а также механич. прочностью, газопроницаемостью, дополнительной усадкой и ростом образцов. Размер и распределение пор могут определяться при помощи смачивающих жидкостей или вдавливанием ртути. Следует пользоваться понятием «эквивалентного размера» пор или капилляров, подобно понятию эквивалентного размера зерен Стокса. Для кварцитовых, как и для шамотных образцов, выявилась прямая зависимость кол-ва крупных пор ($> 25\ \mu$) от содержания крупных зерен и мелких пор ($< 15\ \mu$) от содержания мелких зерен. Имеется параллелизм между кол-вом крупных пор и газопроницаемостью, хотя при полном отсутствии крупных зерен газопроницаемость сильно увеличивается. Механич. прочность образцов падает при увеличении кол-ва крупных пор, но не выявляет зависимости от общей пористости. А. Говоров

18629. Влияние фракции частиц $< 2\ \mu\phi$ на пластичность глин и каолинов и их связь с числом Энслина. Нейман (Der Einfluß der Kornfraktion $< 2\ \mu\phi$ auf die Plastizität der Tone und Kaoline und ihre Beziehung zum Enslin-Wert. Neumann R.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, **34**, № 8, 274—281 (нем.)

Пластичные свойства глин и каолинов в основном обусловлены частицами $< 2\ \mu$ и их минералогич. составом. С помощью рентгена, дифференциального термоанализа и электронноонтич. исследований определялся минералогич. состав фракции $< 2\ \mu$ и затем фракция $< 2\ \mu$ добавлялась в определенном процентном отношении к фракции $> 2\ \mu$. У глин и каолинов существует линейная зависимость между границей текучести, числом Энслина и процентным содержанием частиц $< 2\ \mu$. Для глин каолинитового типа значение числа Энслина приближается к 100, свыше 100 имеют минералы монтмориллонитового типа. Библ. 18 назв. С. Туманов

18630. Об исследовании тонкозернистых керамических сырых материалов и их технологическое значение. Радчевский (Über die Untersuchung feinkörniger keramischer Rohstoffe und ihre technologische Bedeutung. Radczewski O. E.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, **34**, № 9, 297—302 (нем.)

Снятием кривых обезвоживания можно в короткий срок простым путем получить характеристику поведения исследуемого материала при обжиге. Эти же кривые в определенных пределах позволяют судить и о минералогич. составе сырого материала. Определением числа Энслина измеряется водопоглощение материала и потребное для этого время, что имеет значение для грубокерамич. масс. Для этого определения необходимо брать небольшую навеску, опыт проводить до получения равновесного значения и при постоянной т-ре, что может быть достигнуто лишь в течение нескольких часов. Число Энслина для характеристики технологич. свойств чисто монтмориллонитовых глин непригодно. С. Туманов

18631. О применении редких земель в стекле и керамике. Часть I. Левин (What about the rare earths? Part 1 — glass and ceramics. Levine Sidney). Ceramic Age, 1957, **70**, № 2, 28—31 (англ.)

Семнадцать редких металлич. элементов в настоящее время находят все увеличивающееся применение в огнеупорах, стекле и керамике. Соединения Се, введенные в кол-ве 2—4% в состав стекла, придают ему свойство поглощать УФ-лучи и это используется для изготовления солнечных очков, спец. линз, защитных очков для сварщиков и т. д. Стекла с содержанием Pr, Nd, и Sm обладают поглотительной способностью по отношению к ИК-лучам. Окислы редких металлов применяются для окраски стекол: CeO в комбинации с TiO_2 окрашивает стекла в красно-желтый цвет, соединения (смесь Nd с Pr) в нейтрально-серый цвет, соединения Nd в пурпуровый цвет, Pr в зелено-желтый. Некоторые стекла с содержанием редких земель обладают дихроизмом. Окислы Nd и Pr применяются также при варке стекла в качестве обесцвечивающих агентов. Соединения редких земель и специально CeO дают фоточувствительные стекла. Х. ч. окись La применяется для изготовления не корродирующего оптич. стекла с высоким показателем преломления света. Эти стекла применяются для высококачественных линз в камерах для аэрофотосъемок. Окись La увеличивает также показатель преломления стекол, не содержащих SiO_2. Вместе с окисью Th окись La применяется в стеклах для линз, в камерах для работы с высокими т-рами. Чистая CaO в смеси с другими редкоземельными окислами применяется для полировки оптич. линз, телевизионных трубок, зеркал, гранита и для удаления царапин с автомобильных стекол. Эта полировочная смесь дает значительно лучшие результаты, чем применяемая для этой цели стандартная красная окись Fe. Фторид окиси тория ($ThOF_2$) и фторид тория ($ThF_4 \cdot H_2O$) в виде тонких пленок служит защитными покрытиями для отражательных поверхностей. Соединения Th защищают отражательные поверхности зеркал от коррозии и истирания. Толщина защитного слоя составляет одну четверть длины волны отражаемого цвета. Другое назначение окиси Th в стеклах — повышение их твердости и также использование в полирующих смесях. Окислы Nd и Pr используются также в изготовлении синтетич. драгоценных камней — рубина и изумруда. С. Туманов

18632. Тирченрейтский пегматит и каолин. Рейман (Die Tirschenreuther Pegmatit und Kaolin. Reumann O.), Keram. Z., 1957, **9**, № 7, 386—389 (нем.)

Отмученный каолин в сыром виде имеет чисто-белый цвет и нашел широкое применение помимо бумажной пром-сти, в керамич. же пром-сти он может

применяться как средне пластичный материал лишь в изделиях, в которых светло-серый цвет после обжига не имеет значения. С. Туманов

18633 П. Способ отливки листа из расплавленных материалов. Фромсон (Method for the casting of sheets of a fusible material. Fromson Howard A.). Пат. США 2754559, 17.07.56

Описан новый способ произ-ва листа из таких расплавов (Р), как металл (сталь), стекло, пластмасса. Сущность метода заключается в заливке Р в «жидкую форму», т. е. между двумя расплавленными несмешивающимися жидкостями (Ж), инертными по отношению к Р с уд. весом одной Ж выше и другой ниже, чем у Р. Т-ра плавления Ж ниже т-ры застывания Р. После заливки Р форма охлаждается до т-ры ниже т-ры застывания Р и лист извлекается. Процесс произ-ва листа может быть непрерывным. Возможно производить непрерывную разливку стали с получением ленты, используя в качестве Ж расплавленный свинец и хлористый барий. Преимуществами процесса являются: получение листа любой толщины и конфигурации без окалины, низкая, по сравнению с существующей, затрата энергии (при произ-ве ленты) и возможность использования теплоты кристаллизации Р. Указан температурный режим процесса. Г. Соколов

См. также: Определение строения силикатов 16820

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

18634. Конгресс Французского керамического общества в 1957 г. по вопросам технологии. Брусс (Le Congrès technique céramique 1957 de la Société française de céramique. Brousse R. Ch. de la), Rev. univers. mines, 1957, 13, № 10, 664—665 (франц.)

18635. Причины расширения пористого черепка под влиянием влажности. Харкорт (Ursachen der Feuchtigkeitsdehnung von porösen Scherben und deren Einschränkung. Harkort Hermann), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 16, 387—389 (нем.)

Для изучения расширения от влажности (РВ) пористого черепка приготовлено две серии масс, в которых отношение глинистой субстанции к CaO при меняющемся от 0—40% содержании кварца и отношение глинистой субстанции к кварцу при меняющемся в пределах 0—20% содержании CaO оставались постоянным. Опыты показали, что с увеличением кварца РВ увеличивается, а с повышением содержания CaO уменьшается. Из рассмотрения диаграмм состояния: глинистая субстанция — кварц — мел и SiO_2 — Al_2O_3 — CaO можно сделать вывод, что РВ является следствием р-ции H_2O с аморфным или SiO_2 или Al_2O_3 образующихся в результате распада глинистого в-ва, и чем более отношение глинистого в-ва к CaO приближается к анортиту, тем меньше становится РВ. Масса с мол. соотношением глинистых субстанций к CaO, как 1 : 1, не обладает РВ, и последний зависит от кол-ва образующегося анортита. Первая р-ция в черепке дает галенит: $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, который с повышением т-ры переходит в анортит. В обычном известковом фаянсе содержание CaO не достаточно для образования анортита, и после обжига на т-ру 1000—1050° глазурь рано или поздно растрескивается вследствие высокого значения РВ. Заменяя часть кварца мелом и даже в несколько большем кол-ве, чем это необходимо для образования анортита, повышая несколько т-ру обжига и держа содержание частиц кварца < 2 μ возможно меньшим, наклонность к цеку будет уничтожена, механич. свойства черепка, особенно в случае стенных плиток, будут улучшены. Массы для т-ры обжига в пределах 1150—1200, в которых содержание глинистых материалов и мела отвечает полному образованию анортита, дают очень малое образование РВ при большой механич. прочности. См. также РЖХим, 1957, 23930. С. Туманов

18636. Свойства керамики из окиси иттрия. Кертис (Properties of yttrium oxide ceramics. Curtis C. E.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 8, 274—278 (англ.)

Изучены некоторые свойства Y_2O_3 как керамич. материала. Указывается, что Y_2O_3 имеет высокую точку плавления 2410 ± 100°, небольшой коэф. захвата тепловых нейтронов 1,38, объемноцентрированную ячейку с $a = 10{,}604$ A и плотность, равную 4,64 *г/см³*. Для исследования была использована Y_2O_3, содержащая ~ 1% примесей. Размер зерен исходной окиси, согласно рентгенографич. исследованиям, был равен 350 A. При нагревании порошка Y_2O_3 зерна его начинают расти с 900° и при 1600° достигают 10 000 A. При 1800° частицы вырастают до микроскопич. размеров, причем показатель преломления частиц остается равным 1,91. Анизотропная фаза существует в образцах, нагретых до 1600 и 1800°. Объемноцентрированная решетка сохраняется до 1800° и размеры ее практически не изменяются. Линейная скорость расширения образца из Y_2O_3 увеличивается в интервале т-р 0—500°, а в интервале т-р 500—1400° остается постоянной. При спекании образцов из Y_2O_3 на воздухе интенсивное уплотнение черепка происходит в интервале т-р 1450—1600°. Образец, спеченный при 1800°, имеет об. в. 4,46 *г/см³*, пористость 0,3% и усадку 19,5%. Однако Y_2O_3 более огнеупорный окисел, чем Sm_2O_3 и Gd_2O_3, изделия из которого после обжига при 1500° имеют пористость 4,1 и 1,2% соответственно. Образец из Y_2O_3, обожженный в водороде при 1400°, имеет повышенную пористость 42%, об. в. 2,86 *г/см³* и усадку 6.2%. Y_2O_3 подобно Gd_2O_3 не реагирует с кипящей водой и в противоположность Sm_2O_3 не реагирует с парами воды при 1300°. При 1500° Y_2O_3 образует соединения с Al_2O_3, BaO, Fe_2O_3. SiO_2 и SrO, причем соединение с Al_2O_3 имеет структуру перовскита. При той же т-ре с ZrO_2 и HfO_2 окись иттрия образует твердые р-ры. Y_2O_3 не реагирует при 900° с CdO и при 1500—1650° с CaO, MgO, ThO_2. В. Кушаковский

18637. Изучение структуры керамических материалов с помощью электронного микроскопа. Комер, Кёниг, Лайонс (What are ceramic bodies really like? Comer J. J., Koenig J. H., Lyons S. C.), Ceramic Ind., 1956, 67, № 4, 125—127, 148, 150 (англ.)

Объектами наблюдения под электронным микроскопом являются углеродные отпечатки, спец. методом снимаемые с керамич. поверхности. Упоминается метод Бродлея. Изучались структуры поверхности различных каолиновых фракций до и после обжига. Структура, фиксируемая электронным микроскопом, определялась главным образом соотношением кол-в сравнительно крупных агрегатов каолина и его монокристаллов. Данная техника эффективна при наличии игольчатых кристаллов муллита. Некоторые свойства керамич. материалов, доступные измерению, как, напр. сопротивление сжатию, могут быть оценены на основе структуры поверхности разлома. А. Быков

18638. Поляризационный микроскоп и его применение в керамической промышленности. Феттер (Das Polarisationsmikroskop und seine Anwendung in der keramischen Industrie. Vetter Hans), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 7, 184—187 (нем.; рез. англ., франц.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 1975. С. Туманов

18639. Синтетическая слюда и ее применение в новых электроизоляционных материалах. Лейерзон

М. С., Радиотехн. и электроника, 1957, 2, № 8, 1077—1081

Обзор работ по синтетич. слюдам. Указывается, что в СССР во «ВНИИасбестцементе» получены кристаллы синтетич. слюды площадью 30—40 *см²*, а также изготовлены образцы слюды на стеклянной связке и образцы слюдокерамики. Исследование электрич. и механич. свойств синтетич. слюд фторфлогопита и тениолита (литиевой слюды) показало ряд их преимуществ перед природной слюдой (флогопитом и мусковитом). Синтетич. слюда и материалы из нее обладают высокими электроизоляционными свойствами; они могут работать при повышенных т-рах и выдерживать сильные термич. удары. Г. Масленникова

18640. **Диаграмма состояния и диэлектрические свойства в системе $BaTiO_3$—$MgTiO_3$. Пфистерер, Хейванг, Рамиш** (Gefügeaufbau und dielektrische Eigenschaften im System $BaTiO_3 - MgTiO_3$. Pfisterer H., Heywang W., Ramisch E.), Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1956, 33, № 6, 178—184 (нем.)

Рассмотрена зависимость диэлектрич. свойств титанатов, реализующихся в системе $BaO - MgO - TiO_2$ от фазового состава. В системе $BaO - TiO_2$ образуются соединения: $2BaO \cdot TiO_2$, $BaO \cdot TiO_2$ (I), $BaO \cdot 2TiO_2$ (существует в интервале т-р 1210—1332°), $BaO \cdot 3TiO_2$ и $BaO \cdot 4TiO_2$. Наиболее высокое значение диэлектрич. проницаемости ε соответствует составу I. В системе $MgO - TiO_2$ образуются соединения: $2MgO \cdot TiO_2$, $MgO \cdot TiO_2$ (II), $MgO \cdot 2TiO_2$, кроме того, известна фаза $2MgO \cdot 3TiO_2$. Максим. значение ε соответствует рутилу. Свойства возникающих ферроэлектрич. фаз определяются степенью достижения термодинамич. равновесия. Поэтому на характер зависимости ε от $t°$ и от напряженности поля существенное влияние оказывают условия обжига. Зависимость фазового состава и электрич. свойств от условий обжига в системе $BaTiO_3 - MgTiO_3$ была изучена с помощью микроскопич. рентгеновского методов анализа и измерением электрич. свойств. Предельный твердый р-р типа I содержит менее 10 мол.% II. За предельным твердым р-ром следует гетерог. область, в которой присутствует смесь твердого р-ра типа II и промежуточной фазы переменного состава. С изменением состава этой фазы изменяются параметры решетки. В правой части системы образуется твердый р-р типа II, в котором конц-ия I достигает нескольких мол.%. Библ. 12 назв. А. Борисенко

18641. **Исследование реверсивной диэлектрической проницаемости некоторых керамических сегнетоэлектриков в области слабых переменных полей. Валеев Х. С., Красноголовый Н. К., Литвинова М. И.**, Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 100—109

Приведены результаты исследований керамич. сегнетоэлектрич. материалов на основе $BaTiO_3$ с присадками станнатов Ni, Cd, Zn и др. металлов. Для образцов определены tg δ и зависимость диэлектрич. проницаемости от напряженности постоянного поля при неизменном значении одновременно приложенного переменного поля (реверсивная характеристика). Измерения производили при частоте 8000 *гц*, при напряженности переменного электрич. поля $\leqslant$ 10 *в/см*. Установлено, что образцы из материалов состава 0,90 $BaTiO_3$ + + 0,10 $NiSnO_3$ и 0,94 $BaTiO_3$ + 0,03 $ZrMgO_3$ + 0,03 $SrSnO_3$ имеют такой же наклон реверсивной характеристики, снятой при комнатной т-ре, как и нелинейный материал вариконд. Реверсивная характеристика материала состава 0,97 $BaTiO_3$ + 0,03 $NiSnO_3$ имеет больший наклон, чем характеристика ВК-1. Величина tg δ для большинства исследованных материалов в 2—3 раза меньше tg δ образца ВК-1. Г. Масленникова

18642. **Влияние добавок отдельных окислов на спекание циркона и двуокиси циркония. Хайатт, Кристенсен, Катлер** (Sintering of zircon and zirconia with the aid of certain additive oxides. Hyatt Edmond P., Christensen Carl J., Cutler Ivan B.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 8, 307—309 (англ.)

Исследовано влияние добавок различных окислов (BeO, CaO, Li_2O, MgO, Na_2O, Cr_2O_3, Cu_2O, MnO, CoO, Fe_2O_3, ZnO, V_2O_3, TiO_2, NiO, B_2O_3, SnO_2, Al_2O_3, PO_4, PbO, MoO_2) в кол-вах 1, 2, 4 и 8 вес.% на процесс спекания циркона и двуокиси циркония. Добавки в тонкоизмельченном состоянии (размер частиц 1—10 μ) вводили в предварительно измельченный основной материал и смешивали с ним по мокрому способу. Массы обезвоживали, высушивали при 110° и прессовали при давл. 2,32 *т/см²* и влажности порошка $\sim$ 2%. Образцы имели форму цилиндров диам. 1,90 *см* и высотой 2,54 *см*. Обжиг образцов каждой массы производился до 4—5 конечных т-р ступенями через 100°, начиная с 1300°. Кинетика спекания материала характеризовалась результатами определения об. веса. Установлено, что Fe_2O_3 оказывает наиболее эффективное влияние на снижение т-ры спекания и повышение плотности спекшихся масс. При введении 4% Fe_2O_3 отмечалась более высокая плотность спекшихся циркона и двуокиси циркония, обожженных до 1400° и 1500° соответственно, по сравнению с плотностью других композиций, обожженных до 1600° и 1700°. Небольшие добавки щел. и щел.-зем. окислов позволяют снизить т-ру спекания циркона до 1500°, однако об. вес этих композиций ниже (3,609—3,699), чем чистого циркона, обожженного до 1600° (3,922). Небольшие добавки B_2O_3, Al_2O_3 и PbO несколько увеличивают плотность циркона, обожженного до 1600°. Указывается на более благоприятное действие комбинированной добавки MgO-TiO_2, чем каждого из этих окислов в отдельности. Г. Масленникова

18643. **Получение керамических преобразователей на основе титаната бария. Грей, Херберт** (The preparation of barium titanate as a ceramic transducer material. Gray A. L., Herbert J. M.), Acustica, 1956, 6, № 2, 229—234 (англ.; рез. нем., франц.)

Замещение окиси бария и двуокиси титана в титанате бария (I) другими окислами вызывает изменение его пьезоэлектрич. свойств. На кривой зависимости диэлектрич. проницаемости ε от $t°$ для I обнаруживаются два максимума — при 0° и при 120° ($t°_C$), вызванные фазовыми переходами. Вблизи этих переходов резко меняются и другие свойства I. Различные добавки к I могут смещать эти переходы в область других $t°$ и изменять общий характер кривой $\varepsilon = f(t)$. Среди таких добавок особое место занимает PbO, способствующая понижению $t°$ первого и повышению $t°$ второго переходов, т. е. увеличению пологого участка кривой $\varepsilon = f(t)$. SrO снижает $t°$ обоих переходов, CaO и Y_2O_3 снижают лишь $t°_C$, а ZrO_2 и SnO_2 — повышают $t°_C$. Известны также окислы, которые в присутствии небольшого избытка BaO снижают $t°_C$. Дается графич. зависимость пьезомодуля от $t°$ для чистого I и для I, содержащего: а) 5,1 вес.% $PbTiO_3$; б) 10,4% $PbTiO_3$; в) 6,8% $CaTiO_3$; г) 11,7% $PbTiO_3$ + 7,7% $CaTiO_3$. В I, модифицированном теми же добавками, наблюдается сложная зависимость диэлектрич. потерь (tg δ) от напряженности поля и пьезомодуля от $t°$, что обусловлено различием микроструктуры керамич. материала. Модифицированный различными добавками I с течением времени стареет, изменяя ε, пьезоэлектрич. константы и tg δ. Старение резко ускоряется поляризацией. Процесс старения ускоряется термообработкой модифицированного I при 70°. Для приготовления ма-

териала исходные окислы смешивают, пластифицируют парафином, воском или стеариновой к-той, прессуют под давл. 800—2400 *кг/см²* в изделия требуемой формы и спекают. Для получения изделий в виде тонких пластин в качестве исходных материалов берут не окислы, а соответствующие титанаты, которые после измельчения смешивают с органич. лаком, наносят на гладкую инертную поверхность и обжигают. В целях предотвращения коробления пластин иногда на слой титанатов наносят эмульсию палладия, послойной прессуют и подвергают термообработке.

А. Борисенко

18644. Керамические изделия с отрицательным коэффициентом термического расширения. Молдваи (Kísérletek negatív lineáris hőkiterjedésű kerámiai testek előállítására. Moldvai Rezsőné), Építőanyag, 1957, **9**, № 2, 41—49 (венг.)

В результате исследования системы $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ разработан состав масс и технологич. процесс изготовления керамич. изделий с отрицательным коэф. термич. расширения. Определены: усадки массы в процессе обжига, коэф. термич. расширения, диэлектрич. постоянная, tg угла потерь, электросопротивление. Установлено, что максим. коэф. термич. расширения имели, в основном, керамич. образцы, содержавшие в кристаллич. фазе β-эвкриптит.

С. Типольт

18645. Применение керамических материалов для электронной промышленности. Поппер (Recent developments in ceramic materials for the electronic industries. Popper Paul), Brit. Communs and Electronics, 1957, **4**, № 11, 694—701 (англ.)

Обзор. И. Михайлова

18646. Применение предварительных отливок в технологии литья. Ганзличек (Použití předlitků v technologii lití. Hanzlíček Zdeněk), Sklář a keramik, 1957, **7**, № 4, 113—114 (чешск.)

Разработан способ предварительных отливок (ПО), успешно внедренный на одном з-де электрофарфора Чехословакии. Способ заключается в размещении в толстых участках черепка изделия (напр., в утолщенном дне, в месте отхода юбки изолятора и др.), предварительно набранного сырого черепка или ПО. ПО можно отливать в отдельной форме и затем переносить в форму для отливки изделия или отливать на месте до заливки всей формы. После размещения ПО в форме для отливки готового изделия, в форму наливают шликер и черепок изделия набирается как на стенках формы, так и на ПО. Необходимо, чтобы поверхность ПО была увлажнена до такой степени, чтобы получилась прочная связь между ПО и свежим черепком; это достигается должным навыком. Применение способа ПО повысило пробивное напряжение крупных фарфоровых изоляторов на 12% и сократило время набора черепка при отливке до 6 вместо 24 час. Приведены эскизы установки ПО для некоторых изделий электротехнич. фарфора.

О. Брыкин

18647. Влияние механизированного приготовления гипсового шликера на свойства гипсовых форм для керамической промышленности. Леман (Der Einfluß der maschinellen Aufbereitung des Gipsbreies auf die Eigenschaften von Gipsformen für die keramische Industrie. Lehmann L.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, **34**, № 7, 232—236 (нем.)

Данные экспериментов показывают, что машинное приготовление гипсового шликера сказывается большей однородностью гипсовых форм, большей их механич. прочностью, меньшей изнашиваемостью от керамич. шликера. Под механич. приготовлением понимается не только применение электромешалки, но и точное соотношение воды и гипса, определенной длительности подачи гипса в мешалку, времени размешивания, а также вакуумирования при этом шликера. Приводятся сравнительные данные свойств гипсовых форм — прочности на излом, пористости коэф. диффузии и изнашиваемости от керамич. шликера.

С. Туманов

18648. Удаление связки из керамического полуфабриката, изготовленного литьем из термопластичных шликеров, без применения минеральной засыпки. Авдеев А. В., Тахер Е. А., Тр. Гос. исслед. электрокерамич. ин-та, 1957, вып. 2, 66—71

На основе проведенных исследований структурно-механич. свойств горячих шликеров, вместо существующего способа удаления из полуфабриката связки в минер. засыпке, рекомендуется проводить это удаление без засыпки при дифференцированном режиме нагрева. Если удаление первых процентов связки проводить при невысоких т-рах (50—60°) и достаточно медленно, то удаление связки может происходить в пористую подставку без деформации изделий, под действием собственного веса. С. Туманов

18649. Регулирование расхода топлива в горнах при обжиге фарфора. Деликишкин С. Н., Стекло и керамика, 1957, № 7, 20—22

Исследование режима работы периодич. мазутного горна на з-де электротехнич. фарфора показало, что в одних и тех же топках расход топлива при различных обжигах является не одинаковым и отсутствует определенное соотношение в расходе топлива в топках в течение одного и того же обжига. Причиной этому является неправильное регулирование расхода топлива в каждый промежуток времени по каждой топке. При установке регуляторов расход топлива за обжиг снизился с 13 000 до 9800 *кг*. Значительно уменьшилось содержание сажи в продуктах горения и расход топлива в период восстановительного огня сократился до 2000 *кг*. Стабилизация процесса горения и выравнивание условий нагрева по всему объему рабочей камеры в течение всего периода обжига говорит о возможности сокращения продолжительности обжига и повышения производительности печей без снижения качества обжига. С. Туманов

18650. Керамическая масса для изготовления аккумуляторных баков и химической аппаратуры с плотным черепком. Зайонц Р. М., Рахман С. А., Стекло и керамика, 1957, № 7, 17—20

Широко применяемая для изготовления аккумуляторных баков масса состава (в %): часов-ярской глины 45, плотного шамота 45 и пегматита 10. В условиях действия электрич. тока через несколько месяцев эксплуатации аккумуляторов к-та начинает просачиваться через стенки бака и нормальная работа аккумуляторов нарушается. В результате ряда экспериментов была получена для изготовления масса состава (в %): часов-ярской глины 40, каолина 11, шамота 35 и пегматита 14, которая при обжиге в пределах т-р 1200—1300° имеет водопоглощение 1,5—0,3%. При той же кислотостойкости новая масса обладает повышенной механич. прочностью черепка и термостойкостью. С. Туманов

18651. Промышленность строительной керамики за годы Советской власти. Гарцман Б. М., Стекло и керамика, 1957, № 10, 22—28

18652. Местные строительные материалы Ленинградской области. Ещенко Д. Д. В сб.: Строит. материалы, Л., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 19—27

18653. Комплексное использование минерального сырья для производства местных строительных материалов. Райгородецкий И. П., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-т местных строит. материалов, 1956, № 12, 3—18

Описана применяемая Красковским опытным з-дом методика лабор. и полузаводских испытаний сырье-

вых материалов для произ-ва керамич. изделий и изделий автоклавного твердения. Отмечается необходимость комплексного испытания сырья с целью выяснения возможности использования его для изготовления различных изделий. П. Беренштейн

18654. **Смешивание глин — относительный показатель качества продукции. Дайер** (Blending of clays as related to product quality control. Dyer Kenneth), Brick and Clay Rec., 1957, **130**, № 1, 96—97 (англ.)

Для получения определенных характеристик керамич. масс (окраски, текстуры, прочности заданного интервала спекания и др.) производится смешивание различных по свойствам глин. Разница в усадках глин является одним из показателей при контроле их степени смешивания. При большой разнице в содержании карбонатов в используемых глинах вторым контрольным показателем является величина п.п.п. Разница в т-рах спекания глин позволяет использовать для контроля показатели водопоглощения. Большое различие в зерновом составе глин также может быть использовано в качестве контрольного показателя при ситовом анализе. Г. Масленникова

18655. **Глинистые сланцы и огнеупорные глины для окраски кирпича. Пауэлл** (How Columbia B and T combines clays for colors. Powell William R.), Brick and Clay Rec., 1957, **131**, № 2, 50—51, 73 (англ.)

Изготовляя различные смеси глинистых сланцев, огнеупорных глин со сланцами и одних огнеупорных глин, получают разнообразные после обжига окраски облицовочного кирпича и плиток на з-дах Колумбиа Брик энд Тайл компани (США). Дается краткое описание подготовки масс, сушки и обжига изделий. С. Туманов

18656. **Основы огневого окрашивания кирпичей и канализационных труб. Стермер** (Fundametals of flash coloring of brick and tile. Stermer Walter A.), Industr. Gas, 1957, **36**, № 1, 9, 20 (англ.)

Наилучшее огневое окрашивание (ОО) кирпичей в результате обжига достигается созданием восстановительной среды в конце обжига и последующим медленным охлаждением в печи в окислительной среде. Восстановительная среда создается сокращением подачи воздуха, главным образом вторичного. Кирпич, вынутый из печи и быстро охлажденный, не получает ОО, а сохраняет цвет восстановленного Fe. Для хорошего ОО необходимо, чтобы изделия омывались пламенем; дымовые газы для этого не требуются. ОО кирпичей из красножгущихся глин в зависимости от степени восстановления придает им темнокрасный, коричневый или черный цвет. В этом случае окрашивание достигается за счет восстановленного Fe; если желательно сохранить цвет, полученный в зоне восстановления, то создание окислительной среды при охлаждении не требуется и оно нежелательно. При произ-ве канализационных труб обжиг ведут в окислительной среде до прохождения необходимых р-ций, после чего производится ОО в течение 20 мин., которое осуществляется путем ограничения тяги. В. Злочевский

18657. **Предотвращение вздутия извести. Лэрд, Вустер** (The inhibiting of lime blowing. Laird R. T., Worcester M.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, **55**, № 8, 545—555. Discuss., 555—563 (англ.)

Изложены результаты лабор. и производственных экспериментов по устранению растрескивания обожженных кирпичей (К) в результате вздутия крупных зерен известняка (И), находящихся в глинистой массе. И (фракции 3,12—1,56 *мм*) смешивался с глиной в кол-ве 5—75 вес.%. Отформованные К обжигались в электропечи при 1050°. К с 75—50% И рассыпались при хранении на воздухе через 24 часа. При меньшем содержании И разрушение или трещинообразование происходило через 3—4 недели. Уменьшение т-ры обжига до 900° ускоряет и усиливает степень разрушения К при его последующем хранении. Погружение К в холодную воду немедленно после выемки из обжигательной печи предотвращает вздутие и надломы К при наличии $\leqslant$ 10% И. Добавка 0,3% соли (NaCl или Na_2CO_3) предотвращает разрушение К с содержанием 5% И, а добавка 0,5% соли устраняет разрушение К с 10% И. Рассмотрение под микроскопом указало на наличие хим. р-ции между солью и И. В то же время никакой разницы в прочности и водопоглощения К без И, с 10% И и с 10% И + добавка соли, обнаружено не было. Производственная партия К с 10% И и добавкой 0,5% соли не обнаружила никаких признаков разрушения в течение 4 месяцев, а при отсутствии добавки К начали разрушаться уже через 10 дней. Обжиг К, содержащего И в восстановительной среде, также устраняет разрушение. Для обнаружения наличия в К крупных зерен И предложено кипятить образец в течение 3 мин. В прилагаемой дискуссии подробно обсуждены результаты работы. В. Довжик

18658. **Интенсификация процессов сушки и обжига на предприятиях строительной керамики. Гак Б. Н.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1957, вып. 12, 56—84

Приведены исследования по ускорению сушки и обжига полнотелого и дырчатого кирпича, пустотелых керамич. стеновых и облицовочных блоков и плиток для полов. Для повышения производительности сушилок и печей рекомендуется: в трехпутных туннелях сушилок установить разделяющие стенки, частично переделать вагонетки, осуществить рециркуляцию отработанных газов, применять так называемую светящуюся садку, ввести «специализированную» ритмичную загрузку туннелей, устранить процесс подвяливания, повысить т-ру теплоносителя на входе в туннель до 95—110° и на выходе из него до 35—40°, поддерживать высокую относительную влажность газов (70—90%) на $^1/_3$—$^1/_2$ длины туннеля и увеличить среднюю скорость потока газа в живом сечении туннеля до 2,2—2,8 *м/сек* на участке т-р 35—60° и до 1,5—1,8 *м/сек* на участке т-р 60—110°. В туннельных печах рекомендуется осуществить дополнительную рециркуляцию, применять оптимальные типы садки в зависимости от вида изделий и вести нормальный режим обжига путем ритмичной загрузки туннелей. При использовании кольцевых печей внедрять скоростной обжиг кирпича по методу П. А. Дуванова. Представлены кривые т-р, относительной влажности и распределения скоростей теплоносителя по сечению туннеля и влагоотдачи блоков и кирпича при сроках сушки 68 и 17 час. Изображены типы оптимальных садок изделий и схема частичной рециркуляции отработанных газов в опытной туннельной сушилке Кучинского кирпичного з-да. Д. Шапиро

18659. **Экономия путем применения естественной сушки. Дорст** (Speicherung durch natürliche Wärme. Dorst Erich), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 6, 182—183 (нем.)

Рекомендуется применение комбинированного метода сушки, по которому сырец сначала сушится в естественных сушилках, а затем досушивается в искусств. Отмечается, что при использовании современных транспортных средств стоимость дополнительной садки из естественных в искусств. сушилки незначительна и составляет лишь часть экономии, получаемой за счет сокращения расхода топлива и улучшения качества продукции. Для естественной сушки сырца считается наиболее целесообразным, если сушильные са-

раи расположены на некотором расстоянии от земли, что сокращает срок сушки на $^1/_3$. П. Беренштейн

18660. Новые пути сушки сырца. Пальковский (Neue Wege zur Trocknung von Rohlingen. Palkowsky Erwiń), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 14, 476—477 (нем.)

Излагается принцип скоростной сушки, отличительной особенностью которого является конденсация влаги на изделиях сразу после поступления их в сушилку. Изменения формы сырца из-за конденсации влаги не происходит, так как при прогреве изделия на т-ру ⩽10—15° толщина слоя конденсата слишком мала и сконденсированная влага высыхает уже через 40 мин. Продолжительность периода конденсации при прогреве сырца от 20 до 35° составляет 18 мин., при этом толщина слоя конденсата не превышает 0,1 *мм*. Осаждающийся конденсат защищает сырец от преждевременного удаления из него влаги, что исключает возможность появления трещин даже при применении очень чувствительных глин. Описана сушилка, в которой при применении изложенного принципа продолжительность сушки для сырца из различных глин составила 7—12 час. П. Беренштейн

18661. Увеличение производительности кольцевой печи. Квитченко И. П., Огнеупоры, 1957, № 9, 430—432

Приводится режим работы кольцевой печи цеха № 5 Семилукского з-да производительностью 184 *кг* огнеупорного кирпича с 1 $м^3$ объема печи в сутки. Для быстрого охлаждения обожженных изделий использован предложенный автором железный воздухопровод переменного сечения, расположенный по верху печи. Дана технич. характеристика печи, отапливаемая горячим газом. Представлены схемы размещения воздухопровода и расположения воздухоотсасывающего устройства. Д. Шапиро

18662. Измерение температуры при сушке и обжиге кирпича. Шинглер (Problems of temperature measurement in the drying and firing of bricks. Shingler T.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, **56**, № 8, 402—420. Discuss., 420—422 (англ.)

Были изучены различные способы и средства измерения т-ры при сушке и обжиге кирпича в многокамерных печах с 16—18 камерами, в которых обжиг ведут при максим. т-ре 1000—1060°. Измерение т-ры производится при загрузке, при подаче в камеры горячего воздуха, при сушке, в зоне взвара. Ni-Cr/Ni-Al термопары оказались пригодными для проведения всех необходимых измерений. Термопары размещали в местах крит. т-р. При измерении т-ры твердых тел следует учитывать влияние, которое оказывает на термопары конвекционный теплообмен, а при измерении т-ры газов — влияние радиации. Для работы в условиях кирпичного произ-ва необходимо применять более прочные по сравнению со стандартными измерительные приборы; особое внимание должно быть обращено на спаи термопар. Периодич. измерения т-ры для регулирования режимов сушки и обжига кирпича в крупных механизированных многокамерных печах непрерывного действия дают существенный эффект. Трудности и затраты на измерения т-ры в значительной степени перекрываются увеличением производительности, улучшением качества и экономией топлива. В. Злочевский

18663. Возможности замены высокосортных топлив в кирпичном и керамическом производствах. Стршибрный (Možnosti náhrady hodnotných paliv v cihlářství a keramice. Stříbrný A.), Stavivo, 1957, **35**, № 8, 317—318 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

При обжиге кирпича в кольцевых печах рекомендуется переходить на шихту с добавкой бурых углей, что увеличивает скорость огня и дает заметную экономию топлива на обжиг. Указано также на необходимость сжигания под котлами каменноугольных смол, имеющих теплотворную способность ~ 4500 *ккал/кг*, 20—25% золы и ~20% воды и являющихся отходом произ-ва на нефтеперерабатывающих з-дах в г. Сталине. Намечена программа работ для керамич. предприятий в области экономии топлива. С. Глебов

18664. О модернизации производства кирпича и черепицы фирмой Мидленд Брик энд Тайл; выход продукции увеличивается на 50%. Патек (Midland modernizes; output up 50%. Patek Sherwood), Brick and Clay Rec., 1957, **131**, № 1, 52—53 (англ.)

18665. Пенокералит — новый строительный материал. Мальцев В., Дикерман Н., Архитектура и стр-во Москвы, 1957, № 5, 20—23

Описана технология изготовления пенокералита — нового легковесного звуко- и теплоизоляционного строительного материала. Тщательно перемешанная смесь легкоплавкой глины с 10% болотной руды или другого плавня и 5% сажи, насыпанной в формы из жароупорной стали, подвергается вспучиванию в туннельной печи при 1020—1040°. Свойство пенокералита: об. в. 0,3—0,5 $т/м^3$; $\sigma_{сж}$ 10—40 $кг/см^2$; коэф. теплопроводности 0,10 $ккал/м^2$, водопоглощение 8—20%. Размеры плит 600 × 600 × 130 *мм*. Материал хорошо поддается распиловке. Приведены: схема технологич. процесса, формы из жароупорной стали; загрузка форм на печную вагонетку и кривая термич. обработки пенокералита. Изображен процесс распиловки пенокералитовых плит. Д. Шапиро

18666. Производство керамических глазурованных строительных деталей.— (Manufacture of ceramic glazed structural tile.—), Ceramic Age, 1956, **68**, № 4, 14—17 (англ.)

Описываются технология произ-ва и методика испытания сырья. В. Белеванцев

18667. Внедрение новой техники и перспективы дальнейшего развития огнеупорной промышленности. Бардагов Г. Т., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 8—27. Дискус., 153—169

18668. Технология производства многошамотного ковшового кирпича из кировоградской глины и результаты его применения в металлургии. Кулик А. И., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 240—244. Дискус., 299—347

18669. О зависимости уплотнения шамотных масс от давления при полусухом прессовании. Казакевич С. С., Огнеупоры, 1957, № 7, 312—318

Рассмотрена зависимость показателей, характеризующих уплотнение масс (об. вес, пористость, осадка) от давления прессования (П). Сделана крит. оценка предложенных др. авторами ур-ний для расчета кривых П строительных глин, огнеупорных масс и др. материалов. Для расчета процесса полусухого П шамотных масс рекомендовано ур-ние: $K_c = aP^n$, где K_c — коэф. сжатия; P — давление П; a — модуль П, который меняется в пределах 1,2—2,6; n — показатель П, меняющийся в пределах 0,07—0,01. А. Леонов

18670. Пластифицированный магнезит, его получение и свойства. Ключаров Я. В., Чуракова Р. С., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 41, 44—58

5 видов магнезита (М) (плавленый, спекшийся и каустич.) были подвергнуты мокрому помолу в течение 6—54 час., после чего изучены свойства сырья и образцов из них, обожженных при 500, 900, 1300 и 1600°. Выяснено также влияние добавок 3—10% Fe_2O_3 и 3—10% CaO и т-ры предварительного обжига М (800—1600°). Плавленый и намертвообожженный М поддаются пластификации; числа пластичности (П)

по Земятченскому колеблются в пределах 2,9—5,5; повышение дисперсности продукта увеличивает П. Фазовый состав М оказывает существенное влияние на процесс пластификации: примеси, особенно CaO, снижают П. Наивысшей П обладает мокромолотый М, обожженный при 1600°; дальнейшее повышение т-ры, так же как и ее понижение, сопровождается уменьшением П. Применение мокромолотого М в качестве связки позволило получить способом пластичного формования магнезитовые изделия со следующими свойствами: усадка 9%, пористость 1,5%, $\sigma_{сж}$2200 *кг/см²*, термостойкость 9 водяных теплосмен. С. Панич

18671. **Безобжиговые магнезитовые сталеразливочные стаканы. Узберг А. И.,** Огнеупоры, 1957, № 7, 289—295

Изготовлены опытные партии безобжиговых магнезитовых сталеразливочных стаканов (БС) на связке из сульфитно-спиртовой барды. Испытанные в службе при разливке разных сталей из ковшей, емк. 50—175 *т*, БС не уступали по стойкости обожженным магнезитовым. Предложена технологич. схема произ-ва БС. А. Леонов

18672. **Воздушно-твердеющие хромомагнезитовые растворы с высокими цементирующими свойствами. Пирогов А. А., Ракина В. П.,** Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1957, 2, 45—52

Приводятся результаты исследования огнеупорных хромомагнезитовых р-ров. В качестве вяжущего для получения названных р-ров был использован тонкомолотый высокообожженный магнезит с добавками сернокислого магния, а в качестве заполнителя — хромитовая руда Сарановского или Кимперсайского месторождений с миним. кол-вом пыли (15% фракций < 0,088 *мм*). Металлургич. магнезит размалывали в шаровой мельнице до остатка 15% на сите с размером отверстий 0,088 *мм*. Р-р $MgSO_4$ имел плотность 12 *г/см³*. Качество опытных р-ров характеризовалось показателями газопроницаемости, усадки, связующей способности и пластич. свойств. Установлено, что воздушно-твердеющие р-ры на периклазовом цементе не дают усадки при воздушном твердении и имеют относительно невысокую огневую усадку. Их общая усадка при нагреве до 1650° в 2—3 раза меньше, чем обычных хромитовых и хромомагнезитовых р-ров на глинистой связке. Полученные р-ры обладают хорошей сцепляемостью с кирпичом на холоду и свариваемостью с ним при нагревании до высоких т-р. Установлено, что добавка 0,5% сульфитно-спиртовой барды резко улучшает свойства воздушно-твердеющего хромомагнезитового р-ра. Опыт промышленного использования воздушно-твердеющих хромомагнезитовых р-ров показал, что они способствуют заметному снижению газопроницаемости и повышению монолитности кладки мартеновских печей. Г. Масленникова

18673. **Исследование реакционной среды, обусловливающей износ хромомагнезитовой футеровки в вельц-печах. Давидсон А. М., Полквой П. А., Рашин Г. А.,** Огнеупоры, 1957, № 7, 306—312

Химико-петрографическое исследование настылей и реакционной зоны хромомагнезитового кирпича, взятых из вельц-печи на длине 25 *м*, начиная от разгрузочной головки, показало, что на футеровку непрерывно действует жидкий силикатный расплав, содержащий в основном окислы Fe и Ca. Расплав разрушает огнеупор вследствие образования легкоплавких Fe-содержащих шпинелидов и силикатов. Рудные компоненты шихты (кроме Fe) не оказывают существенного воздействия на хромомагнезит. А. Леонов

18674. **Экономические преимущества полусухого способа производства. Корсаков А. А.,** Огнеупоры, 1957, № 7, 296—300

Сопоставлены данные по качеств. показателям, по браку в обжиге, трудовым затратам и себестоимости произ-ва шамотных огнеупоров по полусухому и пластич. способам. Качество и стойкость в службе изделий полусухого способа произ-ва выше, отходы и себестоимость на 10—15% ниже, почему полусухой способ рекомендуется для внедрения при произ-ве всех видов шамотных и полукислых изделий. А. Леонов

18675. **Опыт применения жароупорного бетона для футеровки вагонеток туннельных отжигательных печей. Альтшулер Б. А., Салманов Г. Д., Сокольский А. Д., Карасев П. П.,** Огнеупоры, 1957, № 7, 326—329

Описываются работы, проведеные на Верх-Исетском металлургич. з-де, по применению жароупорного бетона на глиноземистом цементе с шамотным заполнителем для футеровки вагонеток туннельных отжигательных печей, несущих значительную нагрузку. После непрерывной эксплуатации опытной вагонетки в течение 6 месяцев с нагревом бетонной футеровки до 1100° было установлено хорошее состояние ее поверхности. Указывается на целесообразность применения жароупорного бетона для футеровки вагонеток отжигательных печей. Г. Масленникова

18676. **Конструкция современного каркасного припаса. Готби** (Design of modern kiln superstructure. Gautby H. R. B.), Ceramics, 1957, 9, № 102, 10—14, 16 (англ.)

Рассмотрены требования, которым должен удовлетворять каркасный припас (подставки и плиты) при бескапсельном обжиге фарфора и фаянса в туннельных печах. Приведены кривые допускаемой нагрузки на подставки трубчатой формы диам. 25, 44 и 76 *мм* в зависимости от их высоты при т-ре глазурного обжига 1050°. Даны две номограммы: 1) для определения веса карборундовых плит в зависимости от длины, ширины и толщины плиты; 2) для определения максим. веса садки в зависимости от т-ры обжига, расстояния между подставками, толщины и ширины карборундовой плиты. Приведены кривые изменения допустимой нагрузки на плиты в зависимости от их толщины и способа обжига (декоративный, глазурный, бисквитный для фарфора и для каменного черепка). Номограммы и кривые сопоставлены, исходя из среднего срока службы плит 500 час. В. Злочевский

18677. **Рациональная схема помола и классификации микрошлифпорошков. Вялухин П. Н., Гуревич Л. Р., Зинькова З. М., Песелев В. С.,** Стекло и керамика, 1957, № 7, 23—25

Приведены схемы помола электрокорунда в замкнутом цикле с конусными и горизонтальным гидравлич. классификаторами (К) и централизованной подачей абразивной суспензии микропорошков к шлифовальным станкам. Исходный продукт в виде пульпы с размером частиц минус 50 или минус 100 μ поступает в конусный К и мельницу; фракция 28 μ идет в горизонтальный К усовершенствованной конструкции, после чего порошки проходят 2-стадийную классификацию в конусах. Внедрение этой схемы на Московском стекольном з-де позволило автоматизировать процесс, увеличить производительность мельницы и снизить уд. расход абразива до 1,1—1,3 *кг* на 1 *кг* микропорошков М-20. Применение для обдирки и тонкой шлифовки стекла порошков одной фракции М-20 повысило производительность процесса и улучшило качество поверхности. Н. Згонник

18678. **Промышленные абразивы. Дим** (Les abrasifs appliqués. Dime), Ind. franç — achats et entret. matér. industr., 1957, 6, № 67, 993, 995—996 (франц.)

Обзор промышленных видов различных абразивных изделий (абразивной бумаги, полотна, дисков и др.), приведены стандартные размеры и способы использования изделий в практике пром-сти. А. Новиков

18679 П. Способ формования керамических изделий. Гевисс (Procédé de moulage d'objets en matières céramiques ou matières analogues, dispositifs pour l'application de ce procédé, et objets en résultant. Gewiss Lucien-Victor). Франц. пат. 1118912, 13.06.56

Способ формования керамич. изделий методом шликерного литья характеризуется применением взамен гипсовых форм разовых форм (РФ), изготовленных из фильтровальной бумаги или из аналогичного мелкопористого тонковолокнистого материала. РФ можно готовить различными способами, в частности, отливкой из бумажной пульпы, наматыванием бумаги на болванку и т. д. Для придания РФ механич. прочности они могут быть заключены в оболочку. После отливки изделия в РФ и его сушки РФ удаляют механически либо сжигают в процессе обжига изделия в печи. Применение РФ устраняет известные недостатки гипсовых форм и позволяет организовать поточное произ-во; с помощью РФ можно изготавливать изделия любой по сложности конфигурации. Данный способ может быть с успехом применен, в частности, для произ-ва крупногабаритных полых фильтровальных пастеровских цилиндров, применяемых для бактериологич. очистки питьевой воды, изготовление которых в гипсовых формах, ввиду их большого объема, весьма затруднительно. В. Злочевский

18680 П. Усовершенствование пьезо-электрической керамики и способ ее изготовления. (Perfectionnements aux céramiques piézo-électriques et procédé de fabrication desdites céramiques) [Soc. Alsacienne de Constructions Mécaniques]. Франц. пат. 1122439, 6.09.56

Обычная пьезоэлектрич. керамика на основе титаната бария нестабильна при нагреве и во времени. В процессе изготовления титан имеет тенденцию восстанавливаться из 4-валентной в 3-валентную форму, что делает изделия непригодными. Такое восстановление предотвращается, если, помимо титаната бария, изделия содержат до 20% титанатов 2-валентных металлов, как Pb, Sr, Ca, Mg. При их изготовлении нужно исходить из смесей двуокиси титана и окислов или карбонатов этих металлов. Смесь прокаливается сперва 10—30 час. при 500—1100°, затем 10 час. при 1100—1500°. После охлаждения и помола производится полусухое прессование изделий при давлении до 500 *кг/см*², затем сушка и обжиг при 1200—1500° с 3—5-часовой выдержкой. А. Говоров

18681 П. Способ получения полупроводниковых материалов. Хайман, Бол, Ромин, Веруэй (Method of manufacturing semi-conductive material. Haayman Pieter Willem, Bol Arie, Romeyn Frans Cornelis, Verwey Evert Johannes Willem) [Hartford National Bank and Trust Co.] Пат. США 2735824, 21.02.56

Предлагается способ получения полупроводниковых материалов из металлич. окислов, в которых содержание кислорода не соответствует стехиометрич., напр. $NiO_{1,05}$, $TiO_{1,6}$ и др. Содержание кислорода в кристаллич. решетке регулируется составом атмосферы обжига. Проводимость таких материалов обусловлена одновременным присутствием металлич. ионов разной валетности, что позволяет электронам проводимости перемещаться в кристаллич. решетке. Однако регулирование содержания кислорода в продуктах термообработки затруднено выбором требуемой *t°*, продолжительности обжига и парц. давления кислорода в атмосфере печи. В целях преодоления этих технологич. трудностей рекомендуется получать полупроводниковый материал на основе окиси Fe, содержащей в качестве добавки незначительные кол-ва окислов металлов другой валентности, напр. TiO_2, ZrO_2, SnO_2, которые в процессе нагревания реагируют с закисью Fe, давая соединения, образующие с окисью Fe смешанные кристаллы. В процессе обжига Fe_2O_3 частично превращается в FeO, т. о. в смеси присутствуют ионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} и в результате образуются смешанные кристаллы Fe_2O_3 и $FeTiO_3$. Приготовленные 99 мол.% Fe_2O_3 и 1 мол.% TiO_2 размалывают в шаровой мельнице в спирте в течение 4 час., затем смесь высушивают, пластифицируют, протягивают через мундштук в стержни с диам. 6,5 *мм*, которые затем обжигают при 1200° в течение 2 час. Содержание FeO в таком материале 1 мол.%. Величина уд. электрич. сопротивления и температурный коэф. регулируются кол-вом вводимой TiO_2. Замена 15 мол.% Fe_2O_3 на Cr_2O_3 и аналогичная обработка и спекание позволяют получать материал, сопротивление которого при 20° — 20 000, при 50° — 6660 и при 120° — 1030 *ом*. Добавка 5 вес.% бентонита к смеси, состоящей из 99 мол.% Fe_2O_3 и 1 мол.% TiO_2, позволяет получать материал, которого при 20° — 60 000, при 50° — 15 600 и при 120° — 1400 *ом*. А. Борисенко

18682 П. Электрические сопротивления с повышенным отрицательным температурным коэффициентом и способ их изготовления. (Résistances électriques ayant un coefficient de température négatif élevé, et procédé de fabrication des ces résistances) [Télégraphie sans Fil]. Франц. пат. 1052015, 20.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5389 (нем.)]

Очень тонко размолотую смесь, содержащую NiO, $\geqslant 50\%$ Mn_2O_3, $\leqslant 25\%$ Fe_2O_3 и $\leqslant 30\%$ $(Cr_2O_3 + CoO)$, $(Cr_2O_3 + Cu_2O)$ или $(CoO + Cu_2O)$, подвергают горячему прессованию при высоких давлениях. Спеченный материал размалывают и вновь спекают. Для повышения температурного коэф. добавляют $\leqslant 5\%$ Al_2O_3 или SiO_2. Л. Херсонская

18683 П. Ферроэлектрические керамические материалы. Гудман (Ferroelectric ceramic composition. Goodman Gilbert) [General Electric Co.]. Пат. США 2731419, 17.01.56

На основе стеклообразного метаниобата свинца общей ф-лы $Pb(NbO_3)_2$ с добавками TiO_2 или ZrO_2 или $TiO_2 + ZrO_2$ разработаны новые ферроэлектрич. материалы, которые по сравнению с соединениями перовскитового типа имеют гораздо более высокую т-ру Кюри, достигающую 540°, высокую диэлектрич. проницаемость и могут использоваться как диэлектрики и пьезоэлектрики. Характерной особенностью синтеза таких материалов является использование в исходной смеси сульфата свинца, который разлагается при т-ре ~ 1000° с образованием дисперной и весьма активной окиси свинца, повышая скорость взаимодействия PbO с Nb_2O_5 настолько, что при быстром нагревании потери окиси свинца, вследствие улетучивания, не превышают 1—2%. Предлагаются ферроэлектрич. стеклообразные керамич. материалы, состоящие из PbO и Nb_2O_5 с добавками TiO_2 или ZrO_2 и Cr_2O_3 или WO_3. Содержание металлов в таких композициях определяется соотношением $Pb : Nb_{2-(x+y)} : A_x : B_y$, где A — титан или цирконий, а B — хром или вольфрам, и варьируют в пределах 0,001—0,225, если A — цирконий и B — хром, или A — цирконий и B — вольфрам, или A — титан и B — хром и в пределах 0,001—0,150, если A — титан и B — вольфрам. А. Борисенко

18684 П. Тигель для изготовления чистейших полупроводников, в особенности кремния. Зейлер (Tiegel zum Herstellen reinsten Halbleitermaterials, insbesondere von Silizium und dessen Verwendung. Seiler Karl) [Standard Elektrik A.-G.]. Пат. ФРГ 962868, 25.04.57

С целью сведения к минимуму перехода загрязнений из тигля в полупроводниковые материалы в процессе их изготовления (особенно чистейшего кремния для

диодов, транзисторов и т. п.), предлагается на внутренние стенки тигля, изготовленного из кварца или карборунда, наносить слой SiO_2 путем восстановления четыреххлористого кремния с последующим гидролизом его в чистейшей воде, а затем спекать полученный гелеобразный слой с материалом тигля при 1200—1400°.

Б. Сомин

18685 П. Керамический материал. Рат (Ceramic product. Rath Werner) [Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg. A.-G.]. Пат. США 2751188, 19.06.56

Метод изготовления керамич. деталей, которые обладали бы следующими свойствами: низким коэф. термич. расширения, высокой теплопроводностью, механич. прочностью, термостойкостью свыше 600° и которые имели бы плотную кристаллич. структуру без раковин и газовых включений, состоит в применении стеатитового материала в смеси с SiC. Приводится следующий примерный состав этого материала. Основная база (в %): прокаленного гонферсгрюнского стеатита 28, сырого стеатита 24, магнезита 14, $BaCO_3$ 6, Fe_2O_3 4, беншитетской глины 20, бентонита или колл. глины 4. Состав готовой массы (в %): 84 основной базы, 8 SiC № 280, 8 SiC № 320 (по шкале Нортона). Стеатит предварительно обжигается в пределах т-р 1160—1200°, затем дробится и просеивается через сито № 30. Прокаленный и сырой стеатиты, магнезит, $BaCO_3$, Fe_2O_3, глина и бентонит тщательно смешиваются. Затем добавляется SiC и смешивается в течение 2—3 час. в шаровой мельнице. Изделия формуются из полученной массы литьем, протягиванием или прессованием. После сушки поверхность изделия тщательно опыливается графитовой пылью. Затем изделия засыпаются порошком смеси (в вес. ч.): графита 60 и кварца 40, и обжигаются в печи в восстановительной среде при SK 8—10 (1250—1300°). Конечная т-ра поддерживается в течение 2—3 час. С. Туманов

18686 П. Способ приготовления уплотняющих и упрочняющих сред. Еде (Verfahren zur Herstellung von Dichtungs- und Verfestigungsmitteln. Jähde Hans). Пат. ГДР 12317, 6.11.56

Упрочняющим и уплотняющим материалом служит гель кремнекислоты, выделяемый из жидкого стекла путем добавления в него растворимых в воде слабокислых солей, как, напр., бикарбонатов или бисульфатов K и Na, или разлагающихся на аммиак и к-ту (углекислую и фосфорную) аммонийных солей. Для уплотнения к смеси добавляют водн. суспензии бентонита, глины и т. п. материалов и такие материалы, как мергель, лёсс, каменная мука, песок. С. Туманов

18687 П. Способ приготовления керамических масс (Procédé pour la préparation de masses céramiques) [Atelier de Construction de Dilling (S. A. R. L.) et Alfred Spengler]. Франц. пат. 1117368, 22.05.56

Способ приготовления керамич. масс из смесей глин, сланцев, шлаков для изготовления плит, черепицы, кирпича стенных покрытий и т. п. сухим или полусухим способом состоит в следующем: материалы подвергаются вначале грубому и затем тонкому помолу с добавлением к смеси воды и смачивающего агента, растворимого в воде с понижением ее поверхностного натяжения. В целях повышения пластичности массы к смачивающему р-ру добавляется $CaSO_3$ и в случае необходимости получения пористых материалов перед формованием добавляется в различной грануляции NH_4Cl, который, разлагаясь при нагревании, делает массу пористой. С. Туманов

18688 П. Способ защиты керамических поверхностей. Штеркер (Verfahren zum Schutz von keramischen Oberflächen. Staerker Arno) [Chamotte-Industrie Hagenburger-Schwalb A.-G.]. Пат. ФРГ 952513, 15.11.56

Способ защиты керамич. поверхностей от агрессивных сред состоит в нанесении на поверхность шероховатого неглянцевитого покрытия, которое в своем составе содержит в-ва с низким (< 3) поверхностным натяжением, напр. соединения V или Ti. Эти в-ва в кол-ве 10% могут также вводиться в массу. Приводятся следующие три способа защиты поверхности керамики. I. 100 вес. ч. V_2O_5 смешиваются с 57 вес. ч. Al_2O_3 и затем обжигаются при 1000° или до спекания при 1400°. Полученная масса мелется и затем с водой и клеем или бентонитом затирается в пасту и наносится на поверхность изделий. II. Смесь 100 вес. ч. V_2O_5 с 52 вес. ч. Al_2O_3 и 10 вес. ч. MgO или смесь 100 вес. ч. TiO_2 с 154 вес. ч. ZrO_2 обжигают так же, как в I, или при более высокой т-ре, затем размалывают (или при низкой т-ре без размола) и наносят со связующим на защищаемую поверхность и обжигают. III. 10% V_2O_5 добавляются в шамотную массу, из которой формуется тигель, и обжигается.

С. Туманов

18689 П. Производство высокоглиноземистых огнеупоров, основным компонентом массы которых являются кристаллы $KAlSiO_4$. Онси, Хамано, Маэцунэ (KAlSiO₄の結晶をマトリックスの主成分とするアルミナ質耐火物の製造法. 大石行理, 浜野義光, 前恒内要介) [工業技術院長, Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 286, 20.01.56

К технич. Al_2O_3 или природному диаспору добавляют 1—45% спекающейся смеси, образующей после обжига кристаллы $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Изделия прессуют в форме или изготовляют способом литья из водн. шликера, сушат и обжигают при 1350—1600°. В зависимости от состава плавней и его кол-ва полученные изделия имеют огнеупорность 1650—1970°. Пример. В качестве исходного сырья используют природный диаспор в порошке с зерном < 0,5 *мм* 78 вес. %, в качестве смеси (вес. %): SiO_2 6, KNO_3 11,1, H_3BO_3 2,9, $CaCO_3$ 2. Изделия формуют под давл. 500 *кг/см²*, т-ра обжига 1550°. Свойства изделий: об. вес. 3,3 *г/см³*, кажущаяся пористость 7,7%, $\sigma_{сж}$ 4600 *кг/см²*, огнеупорность 1820°, т-ра начала деформации под нагрузкой 8 *кг/см²* 1450°. М. Гусев

18690 П. Процесс изготовления тонкозернистых силикатов с низкой плотностью. Клёпфер, Фрей, Коль (Process for the production of finely divided silicates of low density. Kloepfer Harry, Frey Artur, Kohl Hans), [Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. США 2742345, 17.04.56

Предлагается способ превращения бентонита (Б), обладающего способностью набухать в воде, в тонкозернистый продукт с низким об. весом. Процесс включает автоклавную обработку водн. суспензии Б с гидроокисью кальция (I) при т-ре 150—250° для эффективного взаимодействия между Б, находящимся во взвешенном состоянии в воде, и I. Перед автоклавной обработкой водн. суспензия, содержащая Б и I, подвергается мокрому помолу в шаровой мельнице (~ 24 часа). В результате процесса автоклавной обработки выделяют продукт с кислотностью, имеющий pH в среднем ⩾ 4. Кол-во I в пересчете на CaO составляет от 15 до 60% от веса Б, но лучше, когда оно находится в пределах от 20 до 40%. Г. Масленникова

18691 П. Производство огнеупоров. Оно, Эндо (耐火物. 尾野勇雄, 遠藤敏夫) [旭硝子株式會社, Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 4640, 26.07.54

Рекомендуется произ-во высокоогнеупорных бетонов из отощителя — порошка плавленых огнеупоров: муллитового, корундового, циркониевого, хромитового, магнезиального, шпинельного, или SiC в кол-ве ~ 90% и глиноземистого цемента ~ 10%. К отощителю можно добавлять порошкообразные Al_2O_3, Cr_2O_3,

MgO или ZrO_2; размеры зерен отощителя: 2,2—0,55 *мм* 40% и < 0,55 *мм* 60%. Бетон затворяют на воде и формуют изделия или массивы, используя их без обжига.
М. Гусев

18692 П. Огнеупоры из карбида кремния, связанные нитридом кремния. Суэнцел (Silicon nitride-bonded silicon carbide refractories. Swentzel John P.), [The Carborundum Co.]. Пат. США 2752258, 26.06.56

Метод изготовления спец. огнеупорных, радиотехнич., абразивных и др., в том числе высокопористых изделий из SiC, связанных нитридом кремния Si_3N_4, обладающих высокими термич. стойкостью, диэлектрич. прочностью, устойчивостью к окислению при 1450° и выше, $\sigma_{разр.}$ до 500 *кг/см²* и до 175 *кг/см²* при 1350—1450°, состоит в том, что зерно SiC необходимых размеров тщательно смешивают с технич. металлич. Si с зерном < 0,074 *мм*, увлажняют органич. клеями, а иногда шликером бентонита или глины, прессуют в формах, сушат и подвергают обжигу в течение 7 час. при 1300—1400° в атмосфере N_2, NH_3 или других нитридобразующих средах. Полнота перехода Si в Si_3N_4 обеспечивает высокое качество продукта и характеризуется высоким омич. сопротивлением черепка (до $5 \cdot 10^8$ *ом/см³*) и его привесом ~ 55% к весу Si, введенного в шихту.
Н. Згонник

18693 П. Усовершенствование изделий из карбида кремния (Improvements relating to silicon carbide aggregates) [Monsanto Chemicals Ltd.]. Англ. пат. 732551, 29.06.55

Метод изготовления абразивных и огнеупорных изделий из SiC с величиной зерна 0,40—0,074 *мм* состоит в том, что зерно смешивается с водн. золем SiO_2 и керамич. добавками, реагирующими с SiO_2 (плавленый Al_2O_3, ZrO_2, обожженные силиманит, андалузит, кианит, комовая глина, каолин или смеси последних с полевым шпатом). Состав (в вес. %): SiC 65—94, золь SiO_2 2—10, керамич. добавки 2,5—25. Золь SiO_2, полученный процессом ионного обмена и содержащий ~30% воды, не должен содержать > 0,05% примесей. Массу размешивают и выливают в форму (иногда вибрирующую), для коагуляции шликера добавляют 0,2% MgO. Сушку изделий производят после снятия формы при 85° в течение 12 час.; длительность обжига 24 часа, в том числе 2 часа при 1450°. В зависимости от зернистости и твердости $\sigma_{сж}$ изделий составляет 100—500 *кг/см²*.
Н. Згонник

18694 П. Печь для обжига керамических изделий. Жильсон (Four pour cuire les produits céramiques. Gilson Pierre-Charles-Jean). Франц. пат. 1114804, 17.04.56

Изделия устанавливаются на прочных огнеупорных, напр. карборундовых плитах, которые передвигаются вдоль туннельной печи. Плиты лежат на подставках-подогревателях, имеющих в спец. канальцах электросопротивления. Подставки-подогреватели покоятся на поду печи. Если зона максим. т-ры должна быть смещена в ту или другую сторону печи, весь ансамбль подставок легко может быть передвинут. Печь снабжена толкателем для передвижения плит с изделиями, вентилятором у выхода с целью нагнетания в туннель воздуха для охлаждения товара у выходного конца и подогрева изделий у входного конца, термостатом в зоне обжига, автоматически включающим или выключающим вентилятор, термостатом в зоне максим. т-ры, связанным с регулятором подачи тока к нагревательным элементам. Печь может быть многоканальной с расположением туннелей как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскостях.
С. Т.

См. также: Автоматизация в керамич. пром-сти 18275. Кислотоупорная керамика 18328. Анализ глин и шамотов 17610, 17611

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. П. Жофе*

18695. Строение боратных стекол. Хаггинс, Абэ (Structure of borate glasses. Huggins Maurice L., Abe Tosio), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 9, 287—292 (англ.)

Пересматривается вопрос о термич. расширении и др. свойствах боратных стекол в свете структурной теории Хаггинса. Утверждается, что в стеклах, содержащих, кроме B_2O_3, относительно малое кол-во щел. или щел.-зем. окислов, некоторые из атомов В окружены четырьмя атомами кислорода, а все атомы кислорода образуют мостик между двумя атомами В. При других конц-иях, не соответствующих миним. значению коэф. термич. расширения, некоторое кол-во атомов кислорода может присоединять только один атом В. На основании конц-ий, для которых кривые свойства — состав показывают перегиб, может быть сделано заключение, что среднее кол-во атомов О окружает каждый атом металла. Библ. 17 назв.
И. Михайлова

18696. Исследование стекол, состоящих из окислов элементов малого атомного веса. Введение. Часть I. Области стеклообразования в двойных, тройных и многокомпонентных системах из окислов некоторых элементов малого атомного веса. Часть II. Характеристика спектрального поглощения некоторых экспериментальных стекол. Часть III. Некоторые физические и химические свойства экспериментальных стекол в связи с их структурой. Мур, Мак-Миллан (A study of glasses consisting of the oxides of elements of low atomic weight. Part I. The limits of glass-forming compositions in binary, ternary, and other systems of the oxides of certain elements of low atomic weight. Part II. The absorptions characteristic of certain of the experimental glasses. Part III. Certain physical and chemical properties of the experimental glasses in relation to the glass structure. Moore H., McMillan P. W.), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 193, T66-T96, T97-T138, T139-T161 (англ.)

I. Исследовались 2- и 3-компонентные стекла (С) из окислов элементов малого ат. веса (BeO, Li_2O, MgO, Na_2O, B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2). Были проведены лабор. варки С и определены области стеклообразования в следующих системах: $Li_2O—B_2O_3$; $Ka_2O—B_2O_3$; $MgO—B_2O_3$; $Li_2O—Na_2O—B_2O_3$; $Li_2O—Al_2O_3—B_2O_3$; $Na_2O—Al_2O_3—B_2O_3$; $Li_2O—BeO—B_2O_3$; $Na_2O—BeO—B_2O_3$; $Li_2O—MgO—B_2O_3$; $Na_2O—MgO—B_2O_3$; $MgO—Al_2O_3—B_2O_3$; $MgO—BeO—B_2O_3$ $BeO—Al_2O_3—B_2O_3$; $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$; $Li_2O—BeO—SiO_2$; $Li_2O—MgO—SiO_2$; $MgO—BeO—SiO_2$, а также некоторых С в системах: $Li_2O—BeO—Be_2O_3—SiO_2$; $Li_2O—BeO—B_2O_3—Al_2O_3$ и $Li_2O—BeO—B_2O_3—Al_2O_3—SiO_2$ с заменой части BeO на MgO и Li_2O на Na_2O. Сварено > 2000 С из х. ч. материалов в лабор. газовой печи и огнеупорных тиглях. Найдено, что в боратных системах С, содержащие BeO, получаются только при одновременном присутствии Li_2O, Na_2O или MgO в молекулярно-эквивалентных кол-вах. В системах с MgO определены области ликвации (5—40 мол.% MgO). Указывается, что пределы областей стеклообразования в исследованных системах в основном определяются плотностью упаковки ионов кислорода вокруг различных катионов, а также интенсивностями электрич. полей катионов. Приводятся заключения о строении С в исследованных системах. Be^{2+} в боратах и силикатах имеет четверную координацию

Малые ионы Li^+ и Mg^{2+} с сильным электрич. полем вызывают в боратных системах явления ликвации. Сделаны выводы о возможном взаимном расположении групп BO_4, AlO_4, SiO_4 и BeO_4 в структуре исследованных С. Библ. 7 назв.

II. Рассматривается поглощение эксперим. С в видимой УФ- и ИК-областях спектра, в пределах длин волн от 230 *мμ* до 15 μ. В видимой и УФ-областях обнаружены лишь максимумы поглощения, свойственные трехвалентному железу (300—400 *мμ*). В ИК-области (дс 15 μ) достаточно четкие полосы поглощения были получены только на очень тонких образцах С (0,2—0,002 *мм*). Установлено, что все С содержат воду, полосы поглощения которой образуют две группы, отвечающие разным типам колебаний группы OH^-. Боратные С содержат меньше воды, чем стекловидный B_2O_3. В силикататных С полосы поглощения ИК-области спектра, свойственные колебаниям тетраэдра SiO_4, перемещаются в сторону бóльших длин волн, чем в плавленом кварце. В изученных С, содержащих Al_2O_3 и BeO, обнаружены также полосы поглощения групп AlO_4 и Be-кислород. Авторы считают, что Be^{2+} образует в С группы BeO_4. Библ. 7 назв.

III. Установлено, что Be играет в С роль, аналогичную роли Al и резко отличную от роли $Mg \cdot Be^{2+}$ в четверной координации является решеткообразователем, тогда как Mg^{2+} имеет шестерную координацию и является модификатором. Замена в С катионов малого радиуса с большой интенсивностью электрич. поля крупными и более слабыми катионами увеличивает коэф. лин. расширения (КЛР), в изученных С КЛР зависит от числа структурных групп BO_3. Замена B_2O_3 на Al_2O_3 и BeO увеличивает число групп BO_3, т. е. повышает КЛР. В силикатных С мол. замена SiO_2 на Al_2O и BeO повышает КЛР. У боратных С устойчивость к действию воды (УДВ) возрастает с увеличением числа групп BO_4 и является максим. при определенном содержании R_2O или RO, когда число групп BO_4 составляет 20% от общего числа структурных групп В. У боратных С, содержащих Li, УДВ выше, чем у натрий-боратных С и значительно улучшается при введении MgO. В. Полляк

18697. **Окись свинца в расплавленных шлаках. Ричардсон, Пиллай** (Lead oxide in molten slags. Richardson F. D., Pillay T. C. M.), Bull. Instn Mining and Metallurgy, 1957, № 605, 309—330 (англ.)

Изучалась активность PbO в трехкомпонентных расплавах $PbO + CaO + SiO_2$, $PbO + MgO + SiO_2$ и $PbO + ZnO + SiO_2$ при 1000, 1100 и 1200°. Активность определялась по равновесию $(PbO) = Pb + [O]$, где (PbO) — кол-во PbO, растворенной в шлаке, [O] — содержание O_2 в расплавленном металле. Показано, что при постоянном мол. содержании SiO_2, CaO и MgO вызывают увеличение коэф. активности PbO в расплаве. PbO повышает указанные коэф. при низком содержании SiO_2 и понижает при более высоком. Из изменения коэф. активности с т-рой подсчитаны значения парц. мол. теплот растворения PbO в шлаках. При постоянном содержании SiO_2 эти величины становятся более положительными при добавлении компонентов, повышающих коэф. активности, и наоборот. Измерены активности PbO в шести составах система $CaO + ZnO + PbO + SiO_2$ при 1300°. Полученные результаты позволят подсчитать, насколько содержание Pb в шлаке при его выплавке превышает равновесное значение. Показано, что 1 вес. % Pb находится в шлаке в виде растворенной PbO и 0,5% — в виде капелек металла. Рассмотрены частичное восстановление ZnO в плавильной печи и р-ции, происходящие при охлаждении шлака. Ю. Шмидт

18698. **Изучение методов окраски стекла в результате реакций восстановления. Пенья-де-Кастро** (Contribucion al estudio de determinadas coloraciones en el vidrio, como consecuencia de acciones reductoras. Peña de Castro Juan Ernesto), Ion, 1957, 17, № 191, 313—317 (исп.)

Р-ция получения цветного стекла (С) выражается ф-лой: $2(\equiv Si-O-Me) + C \rightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + CO + 2Me$, где Me — катион, меняющий структуру, напр. одновалентные Na^+ и K^+ или двухвалентные Mg^{2+}, Ca^{2+} и Ba^{2+}; С — восстановитель. Этим в-вом может быть углерод, водород или какое-либо другое в-во, содержащее углерод. С желтого цвета можно получить электрохим. или просто хим. способом. Электрохим. способ заключается в пропускании постоянного тока через расплавленное С, содержащее катионы металла, напр. Na. Постепенно вокруг катода С приобретает желтый цвет, который в скором времени превращается в интенсивно черный. В зависимости от степени удаленности от катода С приобретает более или менее желтый оттенок. С около катода богато щел. металлом. Хим. способ получения желтого С отличается тем, что восстановление происходит под действием хим. в-ва. С окрашивается в желтый цвет при добавлении в него в определенных пропорциях углерода и серы. Окраска С в зеленый цвет происходит за счет углерода, содержащегося в железе. Анализ железа, находящегося длительное время в С, показал, что оно теряет 94% содержащегося в нем углерода. Библ. 6 назв. И. Крауз

18699. **Энергия активации вязкости силикатного стекла. Кнапп** (Szilikátüveg viszkozitásának aktiválási energiája. Knapp Oszkár), Magyar tud. akad. Műsz. tud. oszt. közl., 1957, 21, № 1-4, 51—59 (венг.)

Ф-лы Айринга, Дугласа и Диенеша для энергии активации вязкости силикатного стекла (С) при высоких и низких т-рах проверялись автором путем точных измерений вязкости. Результаты показали, что принятые в ф-лах константы должны изменяться в зависимости от т-ры. Опыты с кальциевосиликатным, боросиликатным, свинцовоборосиликатным и цинковосиликатным С показали, что энергии активации при изменении структуры С имеют различную температурную зависимость. Библ. 10 назв. С. Типольт

18700. **Определение вязкости силикатных стекол в интервале температур размягчения и отжига по методу закручивания стержня. Охотин М. В., Андрюхина Т. Д.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 77—84

Метод закручивания стержня основан на установлении зависимости между вязкостью и скоростью закручивания образца под действием определенной нагрузки. Исследуемый образец в виде стержня длиной 15 *мм* и толщиной 1,5—3 *мм* с круглыми головками диам. 5—6 *мм* на концах зажимается вертикально в двух держателях, из которых верхний может вращаться под действием статич. нагрузки. Нагревание производится в вертикальной печи. Описана конструкция установки и даны ф-лы для вычисления вязкости в пределах $10^{6,5}$—10^{11} и 10^{11}—10^{14} *пуаз*. Сопоставление результатов измерений вязкости трех стекол показывает, что данные, полученные по методу закручивания и по методу растяжения нити, хорошо совпадают. В интервале вязкостей $10^{6,5}$ — $10^{7,5}$ *пуаз* наблюдается совпадение также и с данными, полученными на вискозиметре с коаксиальными цилиндрами. Ю. Шмидт

18701. **О теплоемкостях и вязкостях стеклообразующих силикатных материалов. Мюллер Р. Л.**, Тр. Томского ун-та, 1957, 145, 33—42

Алюмосиликаты являются консервативными системами, наиболее склонными к переохлаждению и обладающими повышенной твердостью и прочностью. В крит. области т-р у стеклообразных алюмосилика-

тов происходит возбуждение валентных колебаний у атомов, облегчение переключения валентных связей и уменьшение энергии активации текучести. Вязкость алюмосиликатов обусловлена содержанием неионогенных окислов алюминия и кремния. Константа в ур-нии зависимости текучести от т-ры, стоящая перед экспоненциальным членом, может быть теор. подсчитана на основании расстояний между соседними атомами кремния, частоты валентных колебаний атомов и числа валентных связей на 1 *см*^{2} сечения стекла. Это позволяет физически обосновать вычисленную величину энергии активации текучести. Ю. Шмидт

18702. Исследование растворимости поверхности стеклянных ампул. Колдаев Б. Г., Фатеева З. М., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 1 (20), 43—52

Выявлено изменение pH водн. р-ров с различным pH при длительном хранении их в ампулах из стекла марок НС-1, НС-2, АБ-1, ОС (приведены составы) и дана характеристика хим. устойчивости ампул. Установлены характер изменения и величина наибольшего сдвига pH при длительной обработке ампул в автоклаве при 2 *атм* и продолжительном хранении в нормальных условиях. Необходимо выбирать марку стекла в соответствии со сроком хранения ампулируемых медицинских инъекционных р-ров. И. Михайлова

18703. Способы определения физических свойств стекол. Шульц (Instrumentelle Hilfsmittel zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Gläser. Schulz H.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 5, 157—160 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются методы измерения важнейших физ. свойств стекол, имеющих значения для их применения и обработки. Описываются способы определения показателя преломления: путем сравнения блеска стекла с блеском стандартных пластинок, по смещению изображения, видимого через пластинку стекла, по углу полной поляризации (применим к непрозрачным стеклам), рефрактометрич. метод и метод призмы. Описаны способы обнаружения шлиров. Ю. Шмидт

18704. Исследование микротвердости различных стекол. Рогожин Ю. В., Сырицкая З. М., Тарасов Б. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 71—76

Описаны методика и результаты исследования микротвердости (М) различных стекол на приборе ПМТ-3. Большинство стекол имело М от 480 до 1000 *кг/мм*^{2}. При увеличении нагрузки вдавливания М сначала увеличивалась, а затем уменьшалась, что авторы объясняют искажающим влиянием поверхностного слоя, подвергнутого спец. обработке, или хим. воздействием окружающей среды. При нагрузках выше 70 *г* большинство стекол обнаруживало следы хрупкого разрушения в виде трещин в углах отпечатков или сколов. Рекомендуется проводить исследования М стекол при нагрузках (в *г*): 30, 50, 70, 100, 150 и 200, для серийных определений — при 50 и 70 *г*. Максим. М имели кварцевые и бесщел. стекла с высоким содержанием MgO и добавками BeO. Несмотря на высокую твердость кварцевое стекло показывало хрупкое разрушение уже при нагрузке 30 *г*, в то время как магниевое стекло не давало трещин даже при нагрузке 150 *г*. Приведена таблица результатов определения М различных стекол. А. Бережной

18705. К методике определения коэффициента линейного расширения стекла. Егоров Б. Д., Колбасникова А. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 67—70

В дилатометре Ин-та стекла образец длиной 50 *мм* и толщиной 3—4 *мм* упирается одним концом в дно кварцевой пробирки, а другим в кварцевый стержень, смещение которого в результате расширения стекла при нагревании фиксируется индикатором. При расчете коэф. расширения необходимо учитывать расширение кварцевой трубки, которое составляет 5—10% от расширения стекла. Дана таблица поправок для т-р от 0 до 800°. Ю. Шмидт

18706. Термическое расширение цезиевых силикатных стекол. Безбородов М. А., Бобкова Н. М. Докл. АН БССР, 1957, 1, № 1, 13—16

Изучалось влияние Cs на некоторые свойства силикатных стекол (С). Установлено, что увеличение содержания Cs_2O повышает термич. расширение (ТР) силикатных С. Cs_2O оказывает большее влияние на ТР силикатных С по сравнению с Li_2O, Na_2O и K_2O. Определено парциальное число Cs_2O для ТР по ф-ле: $\alpha_{Cs_2O} \cdot 10^7 = 530—5\,(a-20)$; a — содержание Cs_2O в С. Рекомендуется применение Cs_2O при изготовлении С с большим коэф. ТР (при спайке С с некоторыми металлами). И. Михайлова

18707. О методе и некоторых результатах испытания стекла на термостойкость. Розанова В. Ц., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 59—66

Расчетным и опытным путем показано, что для правильного определения термостойкости (Т) стекла время прогрева образца толщиной 6 *мм* должно составлять 30—40 мин. Чем меньше время выдержки, тем выше данные Т. Механич. обработка торцов уменьшает прочность краев изделий и их Т, которая на 30% меньше, чем у образцов с заделанными торцами; это объясняется тем, что при заделанных краях Т определяется прочностью поверхности, которая больше прочности краев. Расчетная прочность поверхности стекла определена равной 810 *кг/см*^{2}. Кривые распределения Т образцов с теплоизолированными краями имели два максимума: наличие второго максимума объясняется дефектами поверхности и частичным разрушением образцов с торцов. Исследована зависимость Т от интенсивности теплоотдачи. Установлено, что при скоростях погружения 20 *мм/сек* и более Т листового стекла толщиной 6 *мм* практически не зависела от скорости погружения. С увеличением линейных размеров образцов с 70 до 250 *мм* Т снижалась на 30%. С увеличением скорости лобового воздушного потока от 9 до 55 *м/сек* Т уменьшалась в 3 раза. А. Бережной

18708. Метод расчета интегральной поглощательной способности стекла при постоянной температуре. Эйгенсон Л. С., Сердобольская С. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 85—91

Интегральная поглощательная способность стекла (ИПС) или степень черноты A зависит от длины волны λ, т-ры стекла T и толщины δ. Для практич. определения ИПС рекомендуется ф-ла: $A = F/1{,}52074 + 1—Z_2$, где F — площадь, определяемая планиметрированием по прилагаемому графику, Z_2 — величина, находимая из спец. таблиц Фабри. Приведены таблицы расчета A для оконного стекла толщиной 10 *мм* при различных т-рах, при 600° и различных толщинах и для пластинки плавленого кварца по отношению к излучению абсолютно черного тела. А. Бережной

18709. Контроль пороков в непрозрачном увиолевом стекле. Егоров Б. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 111—112

Предложена методика и аппаратура для обнаружения пороков в непрозрачных плитках увиолевого стекла до их механич. обработки, основанная на том, что УФ-излучение ртутной лампы после прохождения его через исследуемую плитку стекла направляют на флуоресцирующий экран или урановое

стекло, на которых появляется тень плитки с черными пятнами — пороками. А. Бережной

18710. Горшковые стекловаренные печи. Гюнтер, Трир, Тейсль (Die Entwicklung der Glasschmelzhafenöfen. Günther Rudolf, Trier Wolfgang, Theissl Karl Heinz), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 7, 308—318 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор современного состояния конструирования горшковых стекловаренных печей (ГП), типов их конструкций, горелок, способов использования тепла отходящих газов, применяемых видов топлива. Обсуждаются меры по улучшению работы ГП с учетом новейших достижений техники строительства ванных и ГП. Рекомендуется применять рекуперативные ГП как более экономичные при работе на газе дальнего снабжения, мазуте и на генераторном газе и не дающие резких колебаний т-р. Уд. расход тепла, отнесенный к фактич. производительности по стекломассе, составлял от 3000 до 8000 *ккал* на 1 *кг* стекла. Производительность ГП с подовыми горелками и круглых ГП составляла 2—4 *т* стекломассы в сутки. А. Бережной

18711. Работа стекловаренной печи в зависимости от вида применяемого огнеупора. Уэббер (Correlating glass furnace operation and basic refractories. Webber John J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 7, 243—246 (англ.)

Изучалось влияние окислительной и восстановительной среды и влияние шихты кальциево-натриевого стекла на огнеупоры регенераторов стекловаренных печей. Исследовались следующие виды огнеупоров: форстеритовые, безобжиговые магнезито-хромовые, хромо-магнезитовые и обжиговые хромо-магнезитовые. Влияние среды исследовалось при т-ре 1205°, при этом огнеупор периодически находился то в окислительной (воздух), то в восстановительной (12% окиси углерода, 88% азота) среде. Исследовалось действие шихты на огнеупоры. Микроскопич. исследования огнеупоров после испытания при различной длительности их службы показали, что наиболее устойчивы форстеритовые и магнезитовые огнеупоры с незначительным содержанием окислов железа. Обжиговые хромо-магнезитовые огнеупоры очень устойчивы в верхних рядах регенераторов при работе в чрезвычайно жестких условиях. В. Ришина

18712. Шлифовка стекла с помощью ультразвука. Демишев Г. К., Колбасникова А. И., Ковалев Л. К., Бартенев Г. М., Стекло. Информ. бюл. Ин-та стекла, 1957, № 2(96), 3—7

Опыты по шлифовке стекла производились на ультразвуковой установке, состоящей из генератора типа ЛИГ-40, трансляционного усилителя типа ТУ-600, магнитострикционного вибратора, работающего на частоте 19,5 *кгц*, выпрямителя ВГ-2 и измерителя частоты ИЧ-6. Вибратор был вмонтирован в обрабатывающую головку, закрепленную в станке, который осуществлял автоматич. подачу образца и абразивной суспензии. Образцы стекла вертикального вытягивания имели размеры $150 \times 20 \times 4$ *мм*. В качестве абразивных порошков использовались карбид бора № 220 (средняя величина зерен ~ 70 μ) и электрокорунд М-14. Шлифованная поверхность характеризовалась средней максим. глубиной выколок ($H_{макс}$). Опыты показали, что при торцовой шлифовке $H_{макс}$ при использовании карбида бора № 220 составляет 12,4 μ, а при использовании электрокорунда М-14 6,5 μ. В обоих случаях наблюдалась значительная неоднородность глубины выколок шлифованных поверхностей. При изменении скорости горизонтальной подачи образца в пределах 4—15 *см/сек*, амплитуды колебаний 20—30 μ, длительности обработки 1—10 мин. качество шлифованной поверхности не изменялось. Уменьшение глубины выколок в 1,5—2 раза было получено при использовании тангенциальных колебаний. В этом случае при использовании электрокорунда М-14 $H_{макс}$ была равна 3,6 μ, что близко подходит к величине $H_{макс}$, получаемой в конечной стадии шлифовки листового стекла винипластовым шлифовальником с абразивом М-20 на двустороннем конвейере (3,5 μ). А. Корелова

18713. Серебрение с применением йодистого калия. Кац И., Беркович Г., Циновская Н., Промысл. кооперация, 1957, № 8, 28—29

Применение KJ в качестве добавки к восстановителю повышает процент отложения Ag на стекле до 85% при серебрении елочных украшений и 75% при серебрении зеркал, причем наблюдается лучшее сцепление Ag со стеклом и Ag приобретает более светлый цвет. При применении KJ отложение Ag происходит непосредственно на поверхности стекла, а не во всем объеме серебрильного р-ра. KJ добавляется в кол-ве 0,2 *г* к 1 *л* р-ра восстановителя — сахара рафинада. Серебрение елочных украшений производится методом вакуума, который создается за счет предварительного подогрева изделия в горячей воде (80—90°). А. Полинковская

18714. Об условиях закрепления пленки жидких препаратов золота на стекле. Лепилина Р. Г., Карташев В. Г., Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1957, сб. 5, 105—114

Для закрепления Au после обжига его жидких препаратов на Ca-Na-силикатном стекле на поверхности изделия (на которую наносится препарат Au) должна находиться пленка SiO_2 достаточной толщины; при отсутствии такой пленки или при внедрении в нее щел. или щел.-зем. металлов Au на стекле не закрепляется. И. Михайлова

18715. Производство оконного стекла в СССР. Литваковский А. А., Стекло и керамика, 1957, № 10, 17—21

18716. Цветные ампулы и флаконы. Бриль И. Л., Гумилевская М. И., Климова Н. А., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 1 (20), 28—31

Найдена возможность получения цветного стекла для нейтр. ампул на основе нейтр. стекла НС-1 состава (в вес.%): SiO_2 73, Al_2O_3 4,5, MgO 1, B_2O_3 4, CaO 7, Na_2O 8,5, K_2O 2. Оранжевая окраска стекла достигается введением в состав шихты сульфата в кол-ве 1—3% и угля. Зеленая и желто-зеленая окраска достигается введением в шихту 0,75—1% Cr_2O_3. И. Михайлова

18717. Титановое стекло как диэлектрик конденсаторов. Китайгородский И. И., Блинов В. А., Стекло и керамика, 1957, № 8, 4—7

При синтезировании составов стекол для конденсаторов в качестве исходных были выбраны флинт и баритовый крон. Для увеличения диэлектрич. проницаемости в шихту вводилась двуокись титана до максимально возможного предела. Исследовано 10 серий стекол. Изучены изменения физ.-хим. свойств стекол в зависимости от состава. Произведены определения уд. веса, хим. устойчивости по отношению к воде, угла диэлектрич. потерь, диэлектрич. проницаемости при частоте 1×10^6 *гц* при комнатной, а для некоторых стекол при повышенной т-ре, а также уд. объемное сопротивление. Даны составы стекол и графики изменения физ.-хим. свойств. Установлено, что замена SiO_2 окислами Ti, Pb и Ba улучшает электрич. свойства стекол для конденсаторов. Изученные стекла отличаются меньшими диэлектрич. потерями, большим уд. объемом и большей диэлектрич. проницаемостью. Наиболее эффективна

замена кремнезема TiO_2, затем BaO, PbO. Рекомендованы 5 составов с высокой диэлектрич. постоянной и малыми диэлектрич. потерями, пригодные для изготовления сверхтонкой пленки (20—40 *мк*). Т-ра размягчения стекол должна быть невысокой, чтобы при сплавлении пакета медные обкладки не горели и не окислялись. Э. Житомирская

18718. Исследование методов снижения объемного веса пеностекла. Китайгородский И. И., Житомирская Э. З., Арчакова Р. А., Михайлова-Богданская З. А., Баринова А. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 3—11

Возможность понижения об. веса пеностекла (ПС) (по сравнению с ПС об. в. 0,17—0,18 *г/см³*, выпускаемым Гомельским стеклозаводом) за счет тонкого помола (П) изучалась на бое оконного стекла Гомельского з-да и стекла Опытного з-да. Первое содержало меньше R_2O на 1,25%, SiO_2 на 1,5% и больше Al_2O_3 на 1,7%. Тонкий П производился в шаровой и вибрационной мельницах. Изучалось влияние на об. вес. ПС: а) совместного П боя стекла и газообразователей; б) их предварительного раздельного П и смешения при совместном П. В качестве газообразователя применялся газовый коксик в кол-ве 0,5—1%. Установлено, что вспенивание ослабляется при понижении т-ры и что путем тонкого П шихты можно снизить т-ру вспенивания на 40—50°. При получении одинаковых результатов продолжительность П в вибромельнице составляла 1 час, а в шаровой — 16 час. В результате проведенных опытов удалось получить при 670—690° ПС об. в. 0,10—0,17 *г/см³*, с равномерно мелкой пористостью и прочностью при сжатии 3—20 *кг/см²*. Исследование показало возможность управления процессом получения ПС с заданными свойствами. А. Полинковская

18719. Исследование в области получения рациональных составов бесщелочных алюмоборосиликатных стекол для производства непрерывного стеклянного волокна электроизоляционного назначения. Асланова М. С., Вольская С. З., Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1957, сб. 5, 4—16

Установлено, что для произ-ва непрерывного стеклянного волокна (СВ) может быть использована очень ограниченная рецептура легкоплавких бесщел. стекол (БС). На выработочные свойства СВ из алюмоборосиликатного БС большую роль играет B_2O_3. Изменение состава БС сказывается в основном на режиме формования СВ и незначительно влияет на физ.-хим. свойства СВ. Содержание B_2O_3 в БС можно снизить частичной заменой его ZnO без заметного влияния на температурный режим формования СВ. Рекомендуется новое легкоплавкое БС состава (в %): SiO_2 48, CaO 16, Na_2O 1,7, B_2O_3 10, MgO 4,0, Al_2O_3 10, BaO 10,3, обладающее высокими электроизоляционными свойствами при ведении процесса вытягивания СВ на 50—60° ниже, чем у стандартного БС. Предполагается, что дальнейшее изучение системы CaO — MgO — Al_2O_3 — B_2O_3 — SiO_2 позволит разработать новые составы безборных или малоборных БС с малой склонностью к кристаллизации и требуемой вязкостью в температурном интервале 1100—1150°. Библ. 8 назв. И. Михайлова

18720. Развитие производства и применение стеклянного волокна. Дейвис (The development and use of glass fibres. Davies A. Hudson), Glass, 1957, 34, № 9, 403—410 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 58213.

18721. Техническое стекло в Советском Союзе. Бреховских С. М., Стекло и керамика, 1957, № 10, 7—11

18722. Перспективы применения стекла. Кнапп (Az üveg alkalmazásának perspektívai. Knapp Oszkár), Építőanyag, 1957, 9, № 2, 94—97 (венг.)

В результате проведенных исследований созданы новые виды закаленного стекла (ЗС), оптич. ЗС, поглощающие или пропускающие УФ- и ИК-лучи, двухслойное и трехслойное тепло- и звукоизоляционное листовое ЗС, устойчивые к радиации и др. ЗС. Новые перспективы открываются в отношении применения стеклянного волокна (СВ). Высокая прочность СВ на растяжение заставила более тщательно изучать причины пластичности поверхности ЗС и хрупкости его внутренней массы. Если пластичность ЗС удается повысить, то дальнейшее расширение области его применения будет обеспечено. С. Типольт

18723. Плавленый кремнезем. Люси (Fused silica. Lucy Charles H.), Mater. and Methods, 1957, 45, № 2, 106—108 (англ.)

Плавленый кремнезем (ПК) получается из четыреххлористого кремния. Процесс включает очистку, испарение и конденсацию. Твердая двуокись кремния содержит ничтожное кол-во загрязнений, составляющих 1 ч. на 1 млн., а в случае необходимости их кол-во может быть еще уменьшено. Чистота ПК устраняет физ. и хим. дефекты, обычно обнаруживаемые у кварца. ПК используется в оптич. системах спектрофотометрич. и биохим. приборов. Чистота и большая температуростойкость ПК позволяют использовать его в процессах, связанных с получением полупроводниковых элементов. ПК является идеальной средой в ультразвуковых замедлительных линиях. Приведены кривые диэлектрич. потерь при разных т-рах и коэф. потерь мощности в кристаллах природного кварца параллельно и перпендикулярно оптич. оси, в плавленом кварце, в 96%-ном кварцевом стекле и в ПК. В отличие от обычных стекол ПК при облучении показывает лишь легкое изменение цвета. Приведены таблицы оптич., механич., ультразвуковых, термич. и электрич. свойств ПК. Э. Житомирская

18724. Стекловидная эмаль как строительный материал в США. Маккейсек (The development of vitreous enamel as a buiding material in the U. S. A. Mackasek Edward), Sheet Metal Inds, 1957, 34, № 364, 574—576 (англ.)

Эмали широко применяют в строительстве, несмотря на то, что до сих пор это не является экономически выгодным. Привлекает внешний вид, возможность получать разнообразную и устойчивую окраску зданий. Эмалированные облицовочные плитки используют для внутренней и внешней отделки зданий. Применяют как стальные, так и алюминиевые панели и блоки разных типов. М. Серебрякова

18725. Белая и черная эмали для штанглазов. Данильченко Е. П., Колдаев Б. Г., Будкина З. Г., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 1 (20), 84—87

Исследованы белые эмали для стекла, полученные на основе висмутовых, свинцово-висмутовых и свинцовых флюсов с применением в качестве глушителей Sb_2O_3, Na_2SiF_6, $(NH_4)_2MoO_4$, SnO_2. Наилучшие результаты получены при добавлении к свинцовому флюсу MoO_3. Белая эмаль состава (в вес.%): PbO 71, SiO_2 4, B_2O_3 18, MoO_3 7 хорошо оплавляется на стекле, отличается высокой кроющей способностью и белизной. Черная эмаль, соответствующая белой по коэф. расширения, имеет состав (в вес.%): PbO 64,73, SiO_2 5,20, B_2O_3 14,98, Co_2O_3 14,00, Cr_2O_3 1,00. М. Серебрякова

18726. Титановые эмали с пониженным содержанием борного ангидрида. Варгин В. В., Сендерович В. Я., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 41, 59—65

Исследовано влияние SiO_2, TiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, ZnO, MgO, Na_2O и F на плавкость и коэф. отражения титановой эмали, содержавшей 10% B_2O_3. На основании полученных данных разработаны сильно заглушенные титановые эмали с содержанием B_2O_3 5—8%. Коэф. термич. расширения составляет $267—306 \cdot 10^{-7}$, коэф. отражения 71—78%. М. Серебрякова

18727. Как декорировать эмалированный алюминий. Обзор процессов, материалов и методов нанесения. Хапперт (How to decorate aluminum enamels. A summary of processes, materials and application methods. Huppert Paul A.), Ceramic Ind., 1957, 69, № 1, 58—59, 89 (англ.)

Способы декорирования стальных эмалированных изделий применимы и для алюминия. Рекомендуется нанесение пастообразных керамич. красок путем продавливания через сетки с трафаретами. Сетки изготовляются из шелка, бронзы или нержавеющей стали, трафареты чаще всего готовят фотографич. способом. Для имитации ценных пород дерева при изготовлении облицовочных панелей дерево протравливают, фотографируют и наносят изображение на сетку. Можно также применять способы декалькомании, фотопечати, клише и ручную роспись. М. Серебрякова

18728. Пузыри у кромок. Вегнер (Blasen an Schnittkanten. Wegner E.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, 5, № 9, 79—80 (нем.)

Причиной появления пузырей у кромок стальных эмалированных изделий являются мелкие трещины (Т) или включения шлака, расположенные в металле вдоль направления прокатки. При обрезке кромки изделия они обнажаются. В Т задерживаются остатки травильных р-ров, включения шлака вступают в р-цию с эмалевым расплавом, что и вызывает образование пузырей. Для выявления склонности стали к этому пороку предложено испытывать образцы металла, зачищенные наждачной бумагой, погружая их на 40 час. в 20%-ный р-р $FeCl_2$. После этого Т легко обнаруживаются. М. Серебрякова

18729. Некоторые перспективы развития и применения чистых оксидных покрытий. Уэстерхолм, Уэйлдон (Some aspects of the development and performance of pure oxide coatings. Westerholm R. J., Wheildon W. M.), Amer. Rocket. Soc. (Preprints), 1956, № 295, 1—7 (англ.)

Описано приспособление для нанесения на поверхность металла покрытия путем распыления жидких частичек Al_2O_3, полученных в пламени спец. ацетиленовой горелки. Отмечается ряд преимуществ оксидных покрытий Al_2O_3, нанесенных указанным способом (высокая термостойкость и хим. стойкость, термоизолирующие свойства, механич. стойкость против износа и др.). А. Шаталов

18730. Механизация на эмалировочном заводе. Фильхабер (Die Mechanisierung im Emaillierwerk. Vielhaber L.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, 5, № 10, 83—84 (нем.)

В произ-ве эмалированных изделий большое место принадлежит транспортировке (Т) изделий. Расходы на Т составляют ~23% от стоимости продукции. Нанесение эмали механизировано в настоящее время лишь при эмалировании плоских деталей. Изделия на движущейся ленте перемещаются под автоматически действующими пульверизаторами. Способы механизированного нанесения эмали на изделия сложной конфигурации (конденсация, электростатич. нанесение и др.) до сих пор не применяются в производственных условиях. На одном из з-дов США сконструирована машина для автоматич. нанесения эмали путем окунания посуды в шликер. М. Серебрякова

18731 П. Метод загрузки стекольной шихты. Бак (Method of feeding glass batch materials. Baque Harold W.) [Corhart Refractories Co.]. Пат. США 2749666, 12.06.56

Способ загрузки шихты (Ш) в стекловаренную печь заключается в том, что Ш подается не на зеркало стекломассы (С), а принудительно погружается в С на некоторую глубину, выдерживается там в течение времени, достаточного для ее смачивания С, и после прохождения на глубине определенного участка пути по горизонтали поднимается к поверхности С, где нагревается излучением пламени печи. Такой способ загрузки Ш исключает улетучивание или унос газами отдельных ее компонентов, оседание их на стенках, своде и в насадках регенераторов, благодаря чему уменьшается их износ. Ш по спец. загрузочному каналу, нижний конец которого погружен в С, отдельными порциями подается из бункера, затем периодически проталкивается в С с помощью качающейся пластины дугообразной формы. А. Бережной

18732 П. Способ и аппаратура для производства стекла. Пенберти (Method and apparatus for glass production. Penberthy Harvey L.). Пат. США 2749378, 5.06.56

Патентуется способ варки стекла в печи, обогреваемой сжиганием обычного топлива, но имеющей дополнительный электрич. подогрев от электродов (Э) трехфазного тока, расположение и схема соединения которых дают возможность преобразовать или устранить вредные конвекционные потоки стекломассы (С) у загрузочной и боковых стенок печи. На варку и осветление 1 *т* С дополнительно расходуется 400 *квт-ч* электроэнергии по сравнению с 700—2100 *квт-ч* для обычных печей этого типа. Э вставляются наклонно к горизонтали через отверстия в загрузочной и боковых стенках печи и расположены так, что более половины выделяемого ими тепла распределяется под слоем шихты. Такое расположение Э позволяет уменьшить или ликвидировать продольные и поперечные конвекционные потоки С, способствует эффективному расплавлению «мертвых» участков С и снижает разъедание С огнеупора. Общее кол-во Э от 3 до 8. А. Бережной

18733 П. Способ предохранения стекла от разъедания при промывке его щелочными растворами. Уно, Фуруути (アルカリ溶液による洗滌における硝子の侵蝕を防止する方法.宇野達路,古内重正) [旭硝子株式會の Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 6682, 6683, 6684, 20.09.55

По пат. 6682 для предохранения стекла от разъедания при промывке его щел. р-рами добавляют к ним ионы какого-либо металла (напр. Ca^{2+}, Ba^{2+}, S $^{2+}$ органич. соединения (напр. яблочную к-ту) растворимый декстрин, винную к-ту или смесь декстрина с металлом. Так, напр., весьма хорошие результаты были получены при добавлении ионов Ca^{2+} к 0,5 н. NaOH. Промывка стекла в течение 5 час. составом 0,5 н. NaOH + Ca^{2+} при т-ре 70° дала следующие результаты: без добавления солей Ca уменьшение толщины стекла за счет разъедания его NaOH составило 2900 A, при добавлении к моющему составу 0,5 *г* на 500 *см*^{3} $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, а также при добавлении 0,3 *г* на 500 *см*^{3} $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 3 *г* на 500 *см*^{3} декстрина потери стекла (ПС) равнялись нулю.

По пат. 6683 к 0,5 н. NaOH или 0,5 н. Na_2CO_3 добавляли в различных пропорциях декстрин и в течение 5 час. обрабатывали поверхность стекла при 70°. Установлено, что при обработке поверхности стекла р-ром NaOH или Na_2CO_3, ПС (в A) составили в обоих случаях 2900; при добавлении к р-ру NaOH 1 *г* на 500 *см*^{3} растворимого декстрина ПС — 2200; при добавлении к р-рам NaOH и Na_2CO_3 2 *г* на 500 *см*^{3} декстрина ПС — соответственно 2000 и 1200; при добав-

лении 10 *г* на 500 *см*³ декстрина ПС 450 и 400; при добавлении к р-ру NaOH 5 *г* на 500 *см*³ растворимого декстрина и 0,2 *г* на 500 *см*³ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ПС — 450.

По патенту 6684 к указанным выше р-рам NaOH и Na_2CO_3 добавляли 1 *г* на 500 *см*³ винной к-ты, в результате ПС (в А) снизились с 2900 до 2000; при добавлении 10 *г* на 500 *см*³ эти ПС соответственно снизились до 600 и < 300; при добавлении 5 *г* на 500 *см*³ яблочной к-ты ПС — 1400 и 600; при добавлении 10 *г* на 500 *см*³ яблочной к-ты 800; при добавлении к моющим р-рам 10 *г* на 500 *см*³ глюконовой к-ты ПС — 700 и 400; при добавлении 10 *г* на 500 *см*³ яблочной к-ты и 0,2 *г* на 500 *см*³ $SrCl_2$ ПС — 400. В. Зломанов

18734 П. Стекловидные эмали и процессы эмалирования. Трептоу (Vitreous enamels and enameling processes. Treptow Arnold W.) [Bell Telephone Laboratories, Inc.]. Пат. США 2753271, 3.07.57

Для получения на стали матового эмалевого покрытия, окрашенного в любые цвета, предлагаются эмали состава (в вес.%): Na_2O 4—12, K_2O 4,5—11, Li_2O 0—3, B_2O_3 8—12, Al_2O_3 0—10, SiO_2 30—47, TiO_2 7—18, CaO 7—18, MgO 0—5, ZrO_2 0—3, красители 0—17. Для получения черных матовых покрытий при помоле на 100 вес. ч. фритты вводят 2—5 вес. ч. смеси окислов Cr, Fe и Co, 2,5—4% глины, 0,5—2,0% Al_2O_3 с размерами частиц ~ 2 μ, 25—60% воды. В процессе обжига эмали при 800° в течение 10 мин. происходит выделение из эмалевого расплава кристаллов $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$. М. Серебрякова

18735 П. Способ изготовления эмалей. Экхофф (Verfahren zum Herstellen von Emails. Ecknoff Walter). Пат. ФРГ 962392, 18.04.57

В состав шихты или шликера эмалей кремнезем рекомендуется вводить в виде кол. кремневой к-ты (золь кремневой к-ты, гель кремневой к-ты, силикагель). При этом ускоряется варка эмали, повышается однородность расплава, усиливается сцепление эмали с металлом, улучшаются рабочие свойства шликера, увеличивается блеск покрытия. М. Серебрякова

См. также: Автоматизация в стекольной и керамич. пром-сти 18276. Спектры пропускания свинцово-силикатных стекол 17026

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

18736. Пути повышения производительности шахтных известковых печей. Табунщиков Н. П., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 279—283

Наиболее перспективный путь повышения производительности шахтных печей состоит в расширении шахты печи и одновременной интенсификации процесса путем повышения давления дутья. М. Степанова

18737. Английская гипсовая промышленность. Чарнецкий (Angielski przemysł gipsowy. Czarnecki Karol), Mater. budowl., 1957, 12, № 8, 234—237 (польск.)

Дается обзор развития пром-сти гипсовых изделий (ГИ) и применения гипса в строительстве. Приводятся сравнительные данные о произ-ве ГИ в Польше и намечаются пути его расширения. Б. Левман

18738. Водоустойчивость гипса. Плянета (Uodpornienie gipsu na działanie wody. Planeta N.), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 6, 127—128 (польск.)

Для повышения водоустойчивости и морозостойкости гипса рекомендуется применение кремнийорганич. добавок (КД). Проведенные опыты показали, что гипсовые и песчано-гипсовые изделия, покрытые слоем р-ра КД, быстро приобретают гидрофобные свойства, защищающие их от проникновения воды и образования выцветов. Изготовляемые в Польше КД не уступают по качеству зарубежным. Б. Левман

18739. Безобжиговый гипсовый цемент и изделия из него. Гулинова Л. Г., Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 134—140

Безобжиговый гипсовый цемент (БГЦ), полученный путем помола гипсового камня в вибрационной мельнице, обладает замедленными сроками твердения. Прочность при сжатии БГЦ, размолотого до остатка на сите 10 000 *отв/см*² в 36,1—8,1%, составляет в 10-суточном возрасте 50—350 *кг/см*², водоустойчивость низкая. Добавление к БГЦ 3—5% гашеной извести значительно повышает его водоустойчивость, однако при одновременном резком понижении прочности. Повышение водоустойчивости БГЦ без понижения его прочности может быть достигнуто добавлением 10—15% основного гранулированного доменного шлака, 5—10% портланд-цемента и 10—15% шлакопортландцемента. Прочность цементно-песчаных р-ров состава 1 : 1 и 1 : 2 равна 15—20% от прочности вяжущего, что свидетельствует о возможности получения р-ров с прочностью 30—50 *кг/см*². Г. Копелянский

18740. Минералогический состав глин, используемых в японской цементной промышленности. Ока, Минато (Der Mineralbestand der Tone in den Rohstoffen der japanischen Zementindustrie. Oka Jumpei, Minato Hideo), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 7, 284—288 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводятся результаты оптич. и рентгенографич. исследований глин, являющихся сырьем японской цементной пром-сти. По происхождению эти глины разделяются на три большие группы — аллювиальные отложения, осадочные породы и продукты выветривания, отличающиеся друг от друга по структуре, текстуре и минералогич. составу. Указывается, что результаты микроскопич. и рентгенографич. исследований согласуются с результатами обычно применяемых на произ-ве способов оценки качества сырья. Е. Штейн

18741. Неравновесный клинкер и факторы, влияющие на его образование. Кремер (Klinkerungleichgewichte und ihre Ursachen. Krämer H.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 8, 305—314 (нем.; рез. англ., франц.)

Под неравновесным клинкером (К) понимается К, не соответствующий по своему минералогич. составу (МС) составу, рассчитанному по ф-лам Бога. Обычно МС заводских К имеет ряд отклонений от идеального МС; в частности, минералы располагаются в К не равномерно, а зонально и в виде гнездовидных включений. Причинами отсутствия равновесия являются: недостаточная крупность помола сырьевой смеси и ее недостаточная гомогенизация (важнейшие факторы); крупность частиц известняка и его высокая плотность; кол-во жидкой фазы; недостаточная т-ра обжига; замедленное охлаждение К. Подробно рассматриваются факторы, влияющие на величину кристаллов алита, постоянство кристаллов белита и состав промежуточного в-ва, в частности, влияние присадки золы топлива. Идеальный состав К, при образовании которого устраняется возможность местных нарушений конц-ии исходных компонентов, может быть достигнут лишь при достаточной длительности р-ций, протекающих при произ-ве К. Е. Штейн

18742. Влияние температуры обжига цементной шихты на микроструктуру и фазовый состав высокомагнезиальных клинкеров. Будников П. П., Воробьев Х. С. Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 541—549

Изучались синтезированные магнезиальные порт-

ланд-цементы (МПЦ), обожженные при т-рах 1250, 1350 и 1450°. МПЦ были испытаны на равномерность изменения объема и прочность на изгиб с разными добавками, регулирующими сроки схватывания. МПЦ, обожженные при более низких т-рах, дали значительно меньшее удлинение и большую прочность, чем МПЦ, полученные при повышенных т-рах. Введение в цементы небольших добавок $MgCl_2$ (1—2%) уменьшает удлинение образцов и повышает их механич. прочность. Петографич. исследование клинкеров показало, что т-ра обжига существенно сказывается на кристаллизации периклаза. При 1250—1350° размеры кристаллов периклаза $< 1\ \mu$, при 1450° — от 15 до 40 μ. Лучшие результаты, полученные при автоклавной обработке МПЦ, обожженных при пониженных т-рах, объясняются присутствием значительного кол-ва MgO в мелкокристаллич. состоянии, а также связанной в силикатные соединения. Б. Варшал

18743. Обжиг спекающихся материалов во взвешенном слое. Ходоров Е., Косарева В., Строит. материалы, 1957, № 8, 12—14

Излагается сущность двухступенчатого обжига сырьевой смеси (СС) при произ-ве клинкера (К), при котором СС вначале нагревается в реакторе (трехкамерной шахтной печи) во взвешенном слое до т-ры 900°, причем происходит частичное кальцинирование материала (~30%). Процессы кальцинирования и спекания происходят в короткой вращающейся печи. Материал предварительно гранулируется в тарельчатом грануляторе, желательно до величины 3—5 *мм*, что обеспечивает необходимый контакт между главными компонентами СС и позволяет форсировать процесс обжига без существенного выноса материала из слоя. Т-ра отходящих газов составляет ~ 200°, а уд. расход тепла на обжиг ~ 1000 *кал/кг* К. Длина вращающейся печи сокращается приблизительно в 3 раза, унос не превышает 10%; уд. расход электроэнергии равен 20 *квт-ч/т* К; т-ра печи в зоне спекания понижается; размалываемость К повышается приблизительно на 10%. Производительность реактора составляет 2500 *кг/м²* поперечного сечения. При сухом способе произ-ва увлажнение СС производится либо в смесительном шнеке до ее поступления в гранулятор, либо в грануляторе. При мокром способе произ-ва обязательно понижение влажности СС путем фильтрации до 14—15% и добавление пыли, уловленной из печных газов. Рассматривается взаимозависимость между скоростью восходящего потока и потерей давления газа в слое, а также процесс передачи тепла в печи. Указывается на обязательность, в целях снижения т-ры газа и получения высокого теплового к. п. д., прохождения газа через ряд последовательно расположенных взвешенных слоев материала. Приведена схема первой опытнопромышленной установки для двухстадийного обжига СС производительностью 300 *т* в сутки. Г. Копелянский

18744. Реология в цементной промышленности. Пападакис (La rhéologie dans l'industrie du ciment. Papadakis M.), Cahier Groupe franç. études rhéol., 1956, **1**, № 3, 20—22. Discuss. 22 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 55156.

18745. Использование для массового производства пуццоланового портланд-цемента очажных остатков и пережженного кирпича. Датта («An investigation for mass production of pozzolanic portland cements from overburnt or fused jhama and wellburnt bricks by utilizing brick kilns». Datta A. K.), J. Indian Roads Congr, 1957, **21**, № 3, 381—394 (англ.)

Очажные остатки и кирпич, измельченные до тонкости помола цемента, обладают высокими пуццоланич. свойствами и их можно добавлять к клинкеру при помоле, получая пуццолановые цементы. Автор рекомендует изготовлять высококачественный пуццолановый портланд-цемент состава: 1 ч. клинкера с 4% гипса, 1 ч. извести, 4 ч. молотого кирпича. Конечная прочность цемента такого состава не уступает прочности чистого портланд-цемента. И. Смирнова

18746. Вращающиеся печи в цементной промышленности. Накадзава, Ямада (セメント工業のロングキルン. 中澤治男, 山田一成), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 7, 452—456 (японск.)

18747. Влияние добавок поверхностноактивных веществ на интенсивность вибрационного измельчения цемента. Эдельман Л. И., Соминский Д. С., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 4, 844—847

В вибрационной мельнице исследовано влияние различных кол-в (0,1—1%) гидрофилизующих и гидрофобизующих добавок: лигносульфонатов Ca, мылонафта, асидолмылонафта и олеиновой к-ты на интенсивность измельчения при помоле портланд-цемента. Показано, что введенные добавки, особенно олеиновая к-та, интенсифицируют диспергирование цемента, но что эта интенсификация становится ясно выраженной лишь в области оптимальных параметров вибрационного измельчения при достаточно высокой частоте и амплитуде. Сделан вывод, что наблюдаемая интенсификация обусловлена не предотвращением агрегации частиц, а первичным эффектом адсорбционного понижения твердости. И. Гуревич

18748. Новая система разгрузки цемента из силосов. Будин И. К., Цемент, 1957, № 4, 26—28

Описана система разгрузки цементных силосов при помощи спец. перфорированных труб с просверленными отверстиями по всей длине, уложенных на дне силоса. Новая схема разгрузки силосов применяется на Ново-Амвросиевском цементном з-де в течение более двух лет. Указывается на возможность применения подобной системы также и для разгрузки из силосов сырьевой муки. Г. Копелянский

18749. Глиноземистый цемент для теплоизоляционной бетонной облицовки. Чейпин, Лемайр (Aluminous cement in winter line construction. Chapin C. L., Lemire W. A. R.), Ontario Hydro Res. News, 1956, **8**, № 2, 9—12, 24 (англ.)

Описываются лабор. и полевые испытания бетонных облицовочных изделий, приготовленных на глиноземистом цементе. Изделия показали высокие теплоизоляционные качества. Бетоны на глиноземистом цементе хорошо твердеют в зимних условиях. Описаны особенности получения бетонных изделий на глиноземистом цементе. С. Круглов

18750. Влияние тоберморита на механическую прочность автоклавных изделий из портланд-цемента и кремнеземистых материалов. Сандерс, Смотерс (Effect of tobermorite on the mechanical strength of autoclaved partland cement-silica mixtures. Sanders L. Dean, Smothers W. J.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, **29**, № 2, 127—139 (англ.)

Исследовалось влияние автоклавной обработки на прочность смесей из портланд-цемента и кремнеземистых материалов (силикагеля, диатомита и кристаллич. кварца различного зернового состава). Добавка вводилась в кол-ве 10, 20, 30, 40 и 50%. Режим обработки: 24 часа предварительного твердения на воздухе при комнатной т-ре, 24 часа твердения в автоклаве (т-ра 182°, давл. ~ 9,6 *кг/см²*), подъем т-ры в течение 15 мин. Прочность (П) смеси на растяжение примерно пропорциональна среднему размеру зерен кремнезема. Добавка силикагеля и диатомита значительно снижает П смеси. Максим. П получена у смесей с 40 и 45% тонкомолотого кристаллич. кварца (размер зерен 18,6—20,0 μ). Продукты гидратации образцов автоклавного твердения состоят в ос-

новном из α-гидрата C_2S, а также низкоосновного гидросиликата тоберморита волокнистой (ВФ) и пластинчатой формы (ПФ). С увеличением добавки кварца размером 12,7 μ от 10 до 35% значительно возрастает содержание ПФ. То же явление наблюдается при введении 45% более крупного кварца (20 μ). Делается вывод, что ПФ является основным носителем П автоклавных изделий из смеси цемента и кремнеземистых материалов. Б. Левман

18751. Автоклавный пенобетон на безобжиговых белитовых цементах. Сатин М. С. В сб.: Строит. материалы, Л. Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 206—213

При произ-ве автоклавного пенобетона целесообразно применение белитового цемента, дающего при автоклавной обработке большой относительный прирост прочности. Применение высокомарочных портланд-цементов является неоправданным. Целесообразно использовать промышленные отходы, богатые C_2S, нефелиновый шлам, доменные шлаки и сланцевые золы. Б. Варшал

18752. Влияние температуры воды затворения на схватывание, консистенцию, прочность и теплоту гидратации бетонной смеси. Йокомити (Influence of high temperatures of mixing water on setting, consistency, strength and heat of concrete. Yokomichi Hideo), 北海道大學工學部紀要, Хоккайдо дайгаку когакубу киё, Mem, Fac. Engng Hokkaido Univ., 1956, 10, № 2, 89—101 (англ.)

Исследования проводились с бетоном (Б) на обычном портланд-цементе. Т-ра воды изменялась от 20 до 80°. При этом обнаружено, что наиболее высокая т-ра (какую удалось получить) свежеуложенного Б или бетонной смеси колеблется от 33 до 53°. Установлено, что использование воды с т-рой 80° не оказывает отрицательного действия как на прочность Б, так и на бетонирование в зимних условиях. Испытания показали, что использование для затворения смеси воды с т-рой 80° и доведение таким образом т-ры смеси до 53° сказывается на свойствах Б следующим образом: 1) время схватывания сокращается пропорционально повышению т-ры смеси, однако не так значительно, чтобы это могло представить практич. интерес; 2) усадка Б зависит скорее от т-ры смеси, чем от т-ры воды, но также весьма незначительно; 3) прочность при сжатии повышается с повышением т-ры воды в первые 7 дней твердения; 4) повышение т-ры воды значительно способствует повышению теплоты гидратации. С. Круглов

18753. Влияние величины удельной поверхности зерен заполнителей на консистенцию бетонной смеси. Сингх (Effect of the specific surface of aggregates on consistency of concrete. Singh B. G.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 10, № 28, 989—997 (англ.)

Испытаниям подвергались заполнители различных гранулометрич. составов, в том числе заполнители, в гранулометрич. составе которых пропущены некоторые фракции. Результаты показали, что уд. поверхность зерен заполнителя заметно сказывается на консистенции бетонной смеси. Установлено, что по мере возрастания уд. поверхности (при прочих равных условиях) консистенция смеси становится более жесткой. С. Круглов

18754. Влияние на бетон инфракрасных лучей. Суда, Кикути (赤外線ランプによるコンクリートの養生法. 須田正三, 菊地芳郎), セメントコンクリート, Сэмэнто, конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 114, 27—31 (японск.)

Приводятся конструкции электроламп, применяемых при выдержке бетона под ИК-облучением. Даны графики зависимости т-ры бетона от высоты и порядка расположения электроламп. М. Гусев

18755. Влияние кремнийорганических добавок на стойкость бетона. Лейбович Х. М., Капкин М. М., Бетон и железобетон, 1957, № 9, 369—371

Установлена возможность получения морозостойкого бетона, выдерживающего 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания при В/Ц = 0,45, на цементе с высоким содержанием трехкальциевого алюмината (до 13%) путем введения 0,1—0,15% этилполисилоксановых соединений. Е. Штейн

18756. Влияние продолжительности перемешивания бетонной смеси на прочность бетона. Пашалишвили Т. Н., Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 18, № 4, 433—440

Увеличение времени перемешивания бетонной смеси до 5—7 мин. дает возможность повысить прочность бетона на 20—30%. М. Маянц

18757. О влиянии воздухововлекающих добавок на стойкость бетона против мороза и солей, используемых для ускорения таяния льда. Хартман (Über die Wirkung von Frost und Tausalzen auf Beton ohne und mit luftporenbildenden Zusatzmitteln. Hartmann Else), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 7, 265—281 (нем.)

Лучшим средством для удаления льда и обкатанного снежного покрова является посыпка бетона (Б) солями (С), ускоряющими таяние льда. При их использовании наблюдается чешуйчатое отслаивание поверхностного слоя Б толщиной 0,5—1,0 *см* и выветривание цементно-песчаного р-ра в промежутках между зернами крупного заполнителя. Эти повреждения наблюдаются и в том случае, если Б является морозостойким. Б не повреждается, если он изготовляется с применением воздухововлекающих добавок (ВД). Указывается, что вид цемента (по номенклатуре США) не отражается на стойкости Б. Исследованием автора установлено, что причиной разрушения Б при использовании С следует считать не хим. влияние ВД и не направленное кристаллизационное давление, развивающееся при выкристаллизации С из р-ра, проникшего в поры Б, а температурные напряжения в уже замерзшем поверхностном слое Б и откалывание поверхностного слоя вследствие мгновенного замерзания капиллярной воды в более глубоких слоях Б. При посыпке покрытия С происходит быстрое охлаждение Б, так как тепло, требующееся для плавления льда на поверхности, отбирается главным образом от Б. В связи с быстрым охлаждением Б имеет место резкое падение т-ры в направлении, перпендикулярном к границе лед — Б, а также вследствие большого местного потребления тепла на участках, где находятся частицы С или отсутствует однородность Б, также и в слое, параллельном поверхностному слою. Насыщ. водой и замерзший р-р имеет большой модуль упругости; поэтому падение т-ры обусловливает развитие больших напряжений в уже замерзшем верхнем слое, что и является причиной выветривания р-ра. Е. Штейн

18758. Расчет охлаждения бетона в покрытиях и основаниях с добавками хлористых солей. Овчаров В. И., Автомоб. дороги, 1957, № 9, 15—17

18759. Керамзит и его применение в строительстве. (По материалам строительства Сталинградского керамзитового завода). Костенецкий И. Ю., Сб. техн. информ. Саратовгипрогорсельстрой, 1957, июнь, 29—33

18760. Исследование процесса обжига керамзита во вращающейся печи с помощью радиоактивных изотопов. Шимон, Восолсобе, Востровский (Měření rychlosti keramzitových kuliček v rotační peci radioaktivními isotopy. Šimon L., Vosolsobě K., Vostrovský J.), Stavivo, 1957, 35, № 9, 358—359 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Приведена методика и результаты исследования с применением изотопа Na^{24}. М. Степанова

18761. Заполнители для легких бетонов, в особенности для штыкованных бетонных смесей. Браман (Zuschlagstoffe des Leichtbetons unter besonderer Berücksichtigung des Schüttbetons. Bramann Karl), Bauwirtschaft, 1957, **B11,** № 29, 862—866 (нем.)

Легкие бетоны, получаемые при уплотнении бетонных смесей умеренным штыкованием и характеризуемые прочностью на сжатие 25—50 *кг/см²* и об. в. 0,8—1,4 *кг/дм³* при расходах цемента порядка 100—120 *кг/м³* бетона, рассматриваются как разновидность крупнопористого бетона. Зерновой состав заполнителей может быть при этом одно- или многофракционным. Пригодны лишь сравнительно прочные и мелкопористые заполнители, так как слабые заполнители резко снижают прочность бетона. Рассматриваются свойства используемых пористых заполнителей — природной пемзы, кирпичного боя и др. Е. Штейн

18762. Влияние формы заполнителя на прочность легких бетонов. Вавржин (Vliv tvaru zrn lehké vyplně na pevnost lehkého betonu. Vavřín František), Pozemní stavby, 1957, 5, № 9, 482—485 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Изучено влияние формы зерен шлака, используемого в качестве заполнителя в легких бетонах, на их механич. прочность и об. вес. М. Степанова

18763. Производство и применение газобетона в Польской Народной Республике. Погожельский Е., Урбан Л., Гор. и сельск. стр-во, 1957, № 7, 22—26

18764. Исследования термозитобетона. Корнилович Ю. Е., Вержбицкая М. Г., Новое в строит. техн., вып. 12, 1957, 7—30

Выведены ф-лы для расчета прочности термозитобетона. Приведены физ.-хим. свойства. М. Степанова

18765. Ячеистые бетоны. Никольский Г. Г., Крашенинников А. Н. В сб.: Строит. материалы Л., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 195—205

Описана методика изготовления и опыт применения автоклавного термоизоляционного пенобетона. Приведены характеристики сырьевых материалов. М. Степанова

18766. Промышленное производство изделий из пенобетона. Миротворский С., Гуцков Е., Строит. материалы, 1957, № 8, 15—19

Описана реконструкция оборудования и поправки, внесенные в технологию произ-ва. М. Степанова

18767. Пористые бетоны. Фудзии (氣孔性コンクリート今昔話. 藤井光藏), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 109, 43—46 (японск.)

Описаны технология, состав и физ.-мех. свойства некоторых марок легкого бетона, приготовленного с применением различных пенообразователей и газообразующих добавок. М. Гусев

18768. Физические и технологические свойства шлакопемзобетона. Собек (Fysikální a technologické vlastnosti struskopemzového betonu. Sobek František), Pozemní stavby, 1957, 5, № 9, 465—470 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

18769. Быстротвердеющие и высокопрочные бетоны, изготовляемые без тепловой обработки. Тринкер Б. Д., Горяйнов К. Э., Бюл. техн. информ. Главленинградстрой, 1957, № 4, 3—6

С увеличением уд. поверхности портланд-цемента Воскресенского з-да, характеризующегося относительно высоким содержанием C_3A (9,6%), от 2655 до 3570 *см²/г* прочность бетона, изготовленного из смесей с жесткостью более 600 сек., повышается в суточном возрасте в два раза и в возрасте 3 и 28 суток ~ в 1,4 раза. Отмечается повышение прочности также и в суточном возрасте. Дальнейшее увеличение тонкости помола нецелесообразно. В связи с этим возможно при расходе цемента в 250 *кг/м³* бетона получение бетона с прочностью в суточном возрасте ~200 *кг/см²* и в 28-суточном 400 *кг/см²*. При добавлении хлористого кальция в кол-ве 1,5% от веса цемента и хлористого кальция, в сочетании с 2%-ной добавкой строительного гипса, прочность бетона в суточном возрасте дополнительно повышается приблизительно на 40% и в месячном — 25%. Самостоятельная добавка полуводн. гипса не оказывает положительного влияния. Добавление термообработанных концентратов барды замедляет твердение бетона в возрасте до 3 суток. Введение в бетон, изготовленный на недомолотом цементе, хлористого кальция обусловливает получение прочности не меньшей, чем при использовании домолотого цемента, но без добавления хлористого кальция. При использовании малоалюминатного цемента Вольского з-да (5,3% C_3A) требуется более тонкий домол (необходимое увеличение уд. поверхности 1500—2000 *см²/г*). Г. Копелянский

18770. Ползучесть и уплотнение высокопрочных бетонов: бетоны с малой ползучестью. Балаж, Килиан (Das Kriechen und die Verdichtung hochwertiger Betone: kriechfeste Betone. Balázs G., Kilián J.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1957, 17, № 1-2, 113—142 (нем.; рез. русск., англ., франц.)

Величина ползучести уменьшается с увеличением возраста бетона к моменту нагружения. Усадка и ползучесть бетонных изделий значительно уменьшаются при применении комбинированной сушки и пропарки. М. Маянц

18771. Влияние предварительного приготовления цементного молока на качество бетона. Второв Н. А., Шишо Г. А., Гидротехн. стр-во, 1957, № 8, 27—30

Предварительное приготовление цементного молока (ЦМ) и подача его в бетономешалку, совместно с заполнителями, устраняет пыление цемента при загрузке материалов в бетономешалку и обусловливает более длительное, по сравнению с обычным способом приготовления бетонных смесей, сохранение подвижности и удобоукладываемости бетонных смесей, особенно при длительном перемешивании ЦМ. Однако в последнем случае наблюдается понижение прочности бетона (Б), по-видимому, в результате дополнительного вовлечения воздуха. Раздельное приготовление ЦМ из пуццоланового портланд-цемента при расходе 220 *кг/м³* Б повышает прочность Б при сжатии на 8,5—9%, а при изготовлении жирных Б (280 *кг/м³* бетона) не сказывается на их прочности. При использовании портланд-цемента и расходе 280 *кг/м³* прочность повышается на 11—14%, а при расходе 220 *кг/м³* — на 11—20 и 24%. При применении Б тощих составов рекомендуется организовывать раздельное приготовление ЦМ с его кратковременным перемешиванием (2—3 мин.) в спец. герметич. смесителе. Г. Копелянский

18772. Повышение качества бетона и связанные с этим технологические вопросы. Клаузен (Verbesserung von Beton und die damit zusammenhängenden betontechnologischen Fragen. Clausen Hans Peter), Baustoff, Baumasch., 1957, 5, № 9, 325—329 (нем.)

Популярная статья о зависимости прочности и морозостойкости бетона от плотности бетона, применения вакуумирования и введения воздухововлекающих добавок. Г. Копелянский

18773. Использование отхода промышленности нефелинового шлама как вяжущего для изготовления крупных шлакобетонных блоков. Ошеренко С. Н., Бюл. техн. информ. Главленинградстрой, 1957, № 4, 10—12

Установлено, что на нефелиновом цементе (нефелиновый шлам, размолотый совместно с известью — 15% и гипсом — 2%) с применением пропаривания можно получить шлакобетоны марок 50, 75 и выше при значительном сокращении расхода вяжущих. При использовании для изготовления шлакобетона бегунов расход цемента снижается в 1,5—2 раза по сравнению с расходом при применении бетономешалки. М. Степанова

18774. Жилые дома из опилкобетона. Караогланов Г., Вилков Г., Гор. и сельск. стр-во, 1957, № 7, 4—6

Для изготовления опилкобетона (О) используется крупный песок, древесные опилки, вяжущее (портланд-цемент, смесь портланд-цемента с известью, роман-цемент) и вода. Прочность О составляет 10—25 *кг/см²* (в 90-суточном возрасте). Различают легкие, средние и тяжелые О с об. весами соответственно от 950—1050 до 1150—1250 *кг/м³*. Расход портланд-цемента для О марки 15 составляет 135 *кг/м³* и марки 25—300 *кг/м³* бетона. О в 90-суточном возрасте морозостоек; коэф. размягчения колеблется от 0,5, до 0,8 в зависимости от величины об. веса. Г. Копелянский

18775. Строительство гидротехнических сооружений в Австрии. Коуба (Zkušenosti z výstavby vodních děl v Rakousku. Kouba J.), Vodní hospodářství, 1957, № 8, 209, 212—215 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Описаны устройства для приготовления бетона с применением мелких песчаных фракций, используемые на строительствах гидротехнич. сооружений в Австрии. М. Степанова

18776. Зольный мелкозернистый бетон. Григорьев Е. Г., Бюл. техн. информ. Главленинградстрой, 1957, № 4, 6—10

Мелкозернистый зольный бетон (МЗБ) — отвердевшая в автоклаве или пропарочной камере смесь вяжущего (извести, цемента), золы и воды. На основе золы — уноса Череповецкой ТЭЦ и Ленинградских ГЭС, при расходе извести-кипелки в кол-ве 150—250 *кг/м³*, получен МЗБ автоклавного твердения с прочностью на сжатие 100—300 *кг/см²* и об. весом в сухом состоянии 1100—1400 *кг/м³*. Оптимальное (по прочности) содержание в смеси CaO + MgO 12—18%. Предпочтительна средне- и медленногасящаяся известь-кипелка. Известь может быть частично или полностью заменена цементом. Общий расход вяжущего не должен превышать 15—20% от веса. Оптимальная формовочная влажность смеси 35—40%. Добавление в смесь 1—3% сернокислого глинозема, отходов от обработки нефелиновых шламов серной к-той, сернокислого магния и гипса (особенно двуводного) увеличивает прочность МЗБ на 10—82%. Смешение извести и золы в шаровой мельнице увеличивает прочность МЗБ по сравнению с перемешиванием в растворомешалке на 10—28%. Г. Копелянский

18777. Плотный дегтебетон в Великобритании. Лоренц (Dicht zusammengesetzter Teerbeton in Groß-Britannien — DTS Dense Tar Surfacing. Lorenz W.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 8, 275—282 (нем.)

Обзорная статья, посвященная исследовательским работам и применению в Великобритании плотного дегтебетона на основе дегтей с высокой вязкостью. Е. Штейн

18778. Дискуссия по статье: «Соображения о выборе размеров плит».— Фриберг (Discussion of a report «Considerations in the selection of slab dimensions» by Bengt F. Friberg. Subcommitee closure. Friberg Bengt F.), Amer. Concrete Inst., 1957, 28, № 12, 1233—1240 (англ.)

К РЖХим, 1957, 55193.

18779. Расчет состава бетона по прочности на изгиб. Богуславский А. М., Автомоб. дороги, 1957, № 7, 18—20

Предложена ф-ла для определения прочности бетона при изгибе в зависимости от состава бетонной смеси: $R_{б} = a(R_{ц} \cdot Ц^{1,5}/В/Ц \lg П \cdot \gamma_{оц}^{1,5}\ 6500 - A)$ *кг/см²*, где a и A — коэф., зависящие от вида крупного заполнителя; $R_{ц}$ — активность цемента; Ц — расход цемента (*кг/м³*); В/Ц — водоцементное отношение; П — пустотность смеси щебня и песка в виброуплотненном состоянии; $\gamma_{оц}$ — об. вес цемента. Приведены номограммы для расчета составов бетона. М. Маяц

18780. Влияние морской воды на напорные сооружения. Часть I. Разрушение бетона. Стифлер (The effects of sea water on waterfront structures. Part 1. The deterioration of concrete. Stiffler Lloyd E.), Dock and Harbour. Authority, 1957, 38, № 443, 181—182 (англ.)

Основными причинами разрушения бетона являются: применение недоброкачественных материалов, неверное расположение арматуры, вызывающее возникновение местных напряжений, плохое перемешивание бетонной смеси и неудовлетворительная ее укладка, попеременное замораживание и оттаивание, попеременное увлажнение и высыхание, коррозия арматуры, механич. воздействие волн и абразивное действие песка и гальки. И. Смирнова

18781. Результаты испытаний по определению прочности бетона без разрушения образцов. Мемель, Вейглер (Versuchsergebnisse der zerstörungsfreien Betonprüfung. Mehmel A., Weigler H.), Beton-stein-Ztg, 1957, 23, № 8, 592—594 (нем.; рез. англ., франц.)

Для косвенной оценки прочности бетона (Б) на сжатие широко применяется метод, подобный методу Бринеля, применяемому для характеристики прочности металла, а также метод, основанный на измерении высоты отскока падающего на Б груза. Многочисленными опытами установлено, что результаты применения обоих косвенных способов для определения прочности Б близки друг к другу, и в то же время в большом кол-ве случае (в 7—9 случаях из 16) значительно отличаются от действительной прочности Б. Е. Штейн

18782. Динамические методы контроля качества бетона без разрушения образцов. Мартинчек (Dynamické nedeštruktívne metódy kontroly kvality betónu. Martinček Gustáv), Inžen. stavby, 1957, 5, № 6, 292—298 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Приведен сравнительный анализ зарубежных данных о применении резонансного и импульсного методов определения динамич. модуля упругости. Е. Стефановский

18783. Испытание бетона без разрушения с помощью ультразвука. Рамасвами (Non-destructive testing of concrete by the ultrasonic pulse technique. Ramaswamy G. S.), Indian Concrete J., 1957, 31, № 7, 203—205 (англ.)

Метод состоит в посылке ультразвукового импульса в бетоне и измерения времени прохождения импульсом известного расстояния. В ряде способов скорость распространения импульса непосредственно служит оценкой качества бетона. Некоторые иссле-

дователи вычисляют динамич. модуль на основании измерения скорости распространения импульса. Для такого вычисления необходимо знать коэф. Пуассона и плотность испытуемого материала. Метод испытания бетона с помощью ультразвука применяется для следующих целей: оценки качества и прочности бетона, определения динамич. модуля упругости, обнаружения поверхностных и внутренних трещин в массивном бетоне, исследования разрушения бетона, исследования процесса твердения бетона и трещинообразования в напряженном состоянии, оценки качества железобетонных изделий и, в частности, изделий из предварительно напряженного железобетона.

И. Смирнова

18784. **Дискуссия по статье: Невилл «Влияние размеров бетонных образцов на среднюю прочность и стандартное отклонение».— Ответ автора** (The influence of size of concrete test cubes on mean strength and standard deviation by A. M. Neville. Discussion), Mag. Concrete Res., 1957, 9, № 25, 52—55 (англ.)
К РЖХим, 1957, 52071.

18785. **Дискуссия по статье: Кордон «Рекомендуемая практика оценки результатов полевых испытаний бетона на сжатие».—** (Discussion of a report: Proposed recommended practice for evaluation of compression test results of field concrete.—), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 28, № 12, 1277—1283 (англ.)
К РЖХим, 1957, 52048.

18786. **О гранулометрии песка для бетонных дорожных покрытий. Йосимото** (鋪裝コンクリート用の砂の粒度について. 吉本彰), ヒメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 284—288, Дискус. 288 (японск.)

18787. **Исследование сцепления бетона с арматурой. Осима** (輕量コンクリートの付着力に關する研究. 大島久次), ヒメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 421—427 (японск.)

18788. **Инвентарная установка для изготовления цементногрунтовых камней. Старицкий Н., Почтер В.,** Гор. и сельск. стр-во, 1957, № 6, 14

18789. **Гидрофобизация строительных материалов при помощи кремнийорганических соединений. Долгов Б. Н., Воронков М. Г.** В сб.: Строит. материалы. Л., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 50—58

Приведены требования к водоотталкивающим кремнийорганич. покрытиям и методы обработки ими строительных материалов.

М. Степанова

18790. **Соотношение между прочностью и возрастом цементного раствора и бетона. Ма Мын-цян** (水泥砂漿混凝土硬化強度與齡期關系. 馬孟強), 土木工程學報, Туму гунчэн сюэбао, J. Chinese Soc. Civil Engng, 1957, 4, № 2, 151—167 (кит.; рез. русск.)

Приведены ф-лы, выражающие соотношение между возрастом и прочностью цементного камня, р-ра и бетона.

М. Степанова

18791. **Растворы для строительных работ, осуществляемых при пониженных температурах. Леванов Д. М.,** Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1957, № 9, 1—4

Описан опыт применения «смешанного» цемента (Ц) (смесь портланд-цемента с глиноземистым Ц) в смешанном вяжущем (смесь Ц и извести) для штукатурных работ в осенне-зимний период. Рекомендуется добавлять к портланд-цементу до 30% глиноземистого Ц от веса смеси. При этом ускоряются сроки схватывания р-ра, что в 3—4 раза повышает производительность труда и уменьшает стоимость 1 *м*² штукатурки на 1,0—1,3 руб. Прочность р-ра на смешанном вяжущем повышается с удлинением сроков схватывания. При сохранении обычных сроков схватывания прочность р-ра может быть повышена путем уменьшения содержания извести и увеличения расхода «смешанного» Ц.

Г. Копелянский

18792. **Влияние холодных растворов на сцепление их с бетонными блоками. Прыщенко Ю. И.,** Бюл. строит. техники, 1957, № 6, 19—21

18793. **Основы высокопроизводительной работы листоформовочных машин. Лопатин Н.,** Строит. материалы, 1957, № 7, 24—25

Высокопроизводительная работа листоформовочных машин (ЛФМ) при одновременном высоком качестве продукции обеспечивается: постоянством конц-ии асбестоцементной массы (АЦМ) в ваннах сетчатых цилиндров (СЦ) и голлендерах; ограничением пребывания АЦМ в мешалках (12—15 мин.), что исключает возможность ее старения; бесперебойной работой рекуператоров; ограничением осадка АЦМ в обогащенной воде 6—12 *см*³/*л*; равномерным распределением воды по рекуператорам, что гарантирует постоянство кол-ва осадков; низкой влажностью навиваемой пленки (до вакуума 42—46%; после вакуума 32—37%), что достигается значительным повышением уд. давления и его равномерного распределения по всей длине СЦ и пресс-валов, а также мощным вакуумом при небольшой скорости движения сукна на ЛФМ (34 *м*/*мин*), определенной скоростью вращения мешалочек для перемешивания АЦМ в ваннах СЦ (152 об/мин) и эфективной промывкой СЦ, при которой достигается получение осветленной воды с содержанием АЦМ в 1—1,5 *г*/*л*; постоянной т-рой воды и АЦМ (28—30°); плановостью ремонтов и ежедневным профилактич. осмотром ЛФМ.

Г. Копелянский

18794. **Асбоцементные трубы и их применение. Димчев** (Азбестоциментовите тръби и употребата им в строителството. Димчев Т.), Природа (София), 1955, 4, № 3, 32—35 (болг.)

18795 Д. **Исследование устойчивости сульфоалюмината и сульфоферрита кальция и влияние их на свойства цементов. Горшков В. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

18796 П. **Приспособление для изготовления высокопрочного автоклавного гипса. Штейнман** (Einrichtung zur Herstellung von Hartgips. Steinmann Friedrich) [Königshütte G. m. b. H.]. Пат. ФРГ, 955297, 3.01.57

Приспособление для изготовления высокопрочного автоклавного гипса отличается тем, что к автоклаву непосредственно примыкает сушилка, обогреваемая сухим теплым воздухом и сообщающаяся с автоклавом через спец. затворное устройство. Кроме того, имеется спец. транспортное устройство для передачи гипса из автоклава в сушилку.

Е. Штейн

18797 П. **Производство гипсовых форм для разливки металлов и других жаростойких изделий. Мики** (石膏を主材とする通氣性大なる鑄型その他耐熱成型物の製造法. 三木正光), Японск. пат. 1532, 3.03.56

К гипсу или смеси гипса с в-вами, содержащими SiO_2, напр., кварцевый песок, добавляют небольшое кол-во Al, Zn, Be или их смеси, порошок какой-либо гидроокиси, напр., $Ca(OH)_2$, порошок ZnO и порошок талька. Все это замешивают на воде и формуют. Когда в результате выделения образующегося при этом водорода отформованный материал приобретет пористость, его подогревают и просушивают до полного выделения кристаллизационной воды, содержащейся в гипсе. В результате получают жаростойкие изделия с равномерным распределением пор. Пример. Берется

смесь, состоящая из 55% обожженного гипса, 40,5% кварцевого песка с размерностью зерен менее 100 меш., 2% ZnO, 2% $Ca(OH)_2$, 0,4% порошка алюминия, 0,1% порошка талька. Смесь хорошо перемешивается, затем добавляется 80 ч. воды на 100% частей смеси, формуется и просушивается вначале в течение 1 часа при т-ре 80—100° и затем в течение 2 час. при т-ре 220°. В. Зломанов

18798 П. Производство цемента с малой экзотермией. Нагано, Хосотани (特殊低熱セメント製造法. 長野蘭藏, 細谷繁好), [大阪窯業セメント株式會社, Осака ёгё сэмэнто, кабусики кайся]. Японск. пат. 2841, 24.05.54

К кремнеземистому материалу с содержанием SiO_2 ~ 70% и по возможности с незначительным содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 добавляют минерализатор ($Ca_3(PO_4)_2$, суперфосфат, хромит, силикат натрия, Na_2SO_4, $K_2S_2O_7$, $KHSO_4$ и др.). Смесь перемешивают сухим или мокрым способом и обжигают в печи. Полученный клинкер добавляют в необходимом кол-ве к обычному портланд-цементу. М. Гусев

18799 П. Состав гидравлического цемента для цементирования пористых блоков и конструкций. Верт (有孔性塊體及構造物を充實硬化するための水硬性セメント組成物. ヴェルツルイス, サミュエル). Японск. пат. 5096, 14.08.54

Гидравлич. цемент для цементирования пористых блоков и конструкций изготовляется из портланд-цемента, воды, микронаполнителя (кремнеземистого в-ва) с добавлением 0,005—0,25% водорастворимой целлюлозы (эфир целлюлозы, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и др.). М. Гусев

18800 П. Способ обжига доломита для получения цемента Сореля и т. п. Рейшль (Verfahren zum Brennen von Dolomit zur Herstellung von Sorelzement od. dgl. Reischl Max). Пат. ФРГ 962146, 18.04.57

Кусковой доломит для произ-ва цемента Сореля обжигается путем непосредственного обогрева сырья топочными газами при т-ре ~ 700° в течение 6 час. Обожженный продукт охлаждается на воздухе до т-ры 30°, после чего 1—2 ч. доломита насыщаются водн. р-ром ацетата и 1 ч.— смешанным водн. р-ром натриевого жидкого стекла и поташа. Затем куски доломита загружаются в печь и вновь обжигаются при т-ре ~ 600° в течение 4 час. Е. Штейн

18801 П. Метод изготовления облицовочных плит из искусственного мрамора. Келлер (Verfahren zur Herstellung von Kunstmarmorplatten. Keller Guido). Пат. ФРГ, 955296, 3.01.57

Метод изготовления искусств. мрамора из кварца, вяжущего, напр. белого цемента и поливинилхлорида, и цветного пигмента, отличается тем, что в форму с гладким основанием последовательно укладываются по диагонали друг к другу две различно окрашенные массы так, что вторая масса частично проникает в первую. Затем засыпается средний слой из насухо перемешанного песка и цемента и, наконец, нижний слой из влажной цементно-песчаной смеси, после чего подготовленная масса подвергается прессованию. Е. Штейн

18802 П. Казеиново-цементная масса для защитных покрытий. Невенгловский, Доманский (Powłokowa masa kazeinowo-cementowa. Nieweglowski Jan, Domański Henryk) [Instytut Techniki Budowlanej]. Польск. пат. 38483, 25.01.57

Запатентован следующий состав массы для изготовления защитных покрытий на бетонных, каменных и деревянных сооружениях и изделиях (в вес. ч.): казеина 2,5, гидрата окиси кальция 1,2, цемента 55, песка 28, жидкого стекла 1,65, сульфата меди 0,65, известковой воды 11. При применении массы добавляется определенное кол-во воды. Покрытие из этой массы защищает сооружения от действия хим. и биологич. агрессии. Б. Левман

18803 П. Легкий бетон и способ его получения. Гране (Lättbetong jämte förfarande för framställning av sådan. Grane P. O.) [Skövde Gasbetong AB]. Шведск. пат. 155964, 4.09.56

Способ получения легкого бетона (Б), отличается тем, что до или одновременно с введением в Б порошка Al и щел. р-ра добавляют до 3 вес.% (считая на сухое в-во Б) глины, преимущественно бентонита или каолина. К. Герцфельд

18804 П. Пенообразователь для получения пенобетона. Янчевский, Шидловский, Бородзинский (Środek pianotwórczy do wyrobu pianobetonu. Janczewski Edward, Szydłowski Mieczysław, Borodziński Kazimierz) [Mazowieckie Zakłady Chemiczne]. Польск. пат. 36781, 1.02.5[illegible]

В качестве пенообразователя при изготовлении пенобетона предложена органич. добавка, содержащая обработанную серной к-той канифоль или др. смолу, сосновое или талловое масло и т. ц. Для стабилизации образующейся пены добавляется сгущенная сульфитная барда, не содержащая сахаристых компонентов. Для предохранения пенообразователя от действия бактерий вводится небольшая добавка антибактериального в-ва, напр. α-хлоронафталина или буры. Б. Левман

18805 П. Способ изготовления сухих бетонов. Пискозуб, Ведегис, Ольшанский, Шафран (Sposob produkcji suchych betonów. Piskozub Stanisław, Wedegis Ryszard, Olszański Zygmunt, Szafran Roman) [Krakowskie Przemysłowe Zjednoczenie Budowlane]. Польск. пат. 38365, 30.01.56

Способ заключается в том, что цемент смешивается с заполнителями в расчетных кол-вах без добавки воды, которая вводится непосредственно на стройке. Сухой бетон доставляется на стройки в мешках, на которых указывается его марка и потребное кол-во воды, рассчитанное на основе известного отношения Ц/В. Б. Левман

18806 П. Производство армированного бетона. Мияга ва (鋼弦コンクリートの製造方法. 宮川一郎) [住友電氣工業株式會社, Сумитомо дэнки когё кабусики кайся]. Японск. пат. 9338, 21.12.55

Для увеличения механич. прочности армированного бетона и повышения коррозионной стойкости гибкой арматуры предлагается арматуру покрывать тонким слоем какой-либо соли фосфорной к-ты или их смеси, напр., смеси фосфата цинка и фосфата магния. М. Гусев

18807 П. Способ улучшения поверхности асфальтовых покрытий с помощью паст, наносимых кистью, шпателем и т. д. Гольц, Клеман, Гемке (Verfahren zur Oberflächenveredlung von Asphaltbelägen mit Hilfe streichfähiger Pasten. Golz Günter, Kleemann Hans-Georg, Gemke Johann) [Heinz Nacke]. Пат. ГДР 12715, 12.02.57

Способ отличается тем, что паста изготовляется из асфальтовой муки того же месторождения или того же состава, что и асфальт, примененный для покрытия. Е. Штейн

18808 П. Производство гибких асбесто-цементных плит. Тэрада, Оки (可撓性石綿セメント板の製法. 寺田佳男, 沖正二) [野澤石綿セメント株式會社, Нодзава сэкимэн сэмэнто кабусики кайся]. Японск. пат. 4788, 3.08.54

Для получения прочных гибких асбесто-цементных плит, обладающих высокой огнеупорностью и звуконепроницаемостью, предлагается увеличить содержание в замесе асбеста с 14% до 40—45%, понизив соответственно содержание цемента до 55—60%. Для при-

дания поверхности красивого рисунка на дно металлич. формы кладется металлич. сетка, а поверх сетки плита, затем под давл. 80 *кг/см*^{2} производится прессование. В результате получают прочные гибкие плиты с красивой поверхностью. Прочность таких плит на 45% выше, чем у плит, приготовленных из замеса, содержащего 14% асбеста и 86% цемента. М. Гусев

См. также: Автоматизированное оборудование в цементн. пром-сти 18277. Коррозия металлов на контакте с цементом 18299. Коррозия строительных материалов 18331. Защита конструкций от коррозии 18332. Коррозия бетона 18333. Получение извести 18394. Бетоны для защиты от радиации 18435. Обеспыливание на цементных з-дах 18449

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

18809. Некоторые проблемы техники разделения воздуха в больших количествах. Мадейский, Пудлик (Niektóre zagadnienia techniki rozdzielania powietrza w dużych ilościach. Madejski Jan, Pudlik Wiesław), Arch. budowy maszyn, 1956, 3, № 4, 365—408 (польск.; рез. русск., англ.)

Рассмотрены и сопоставлены установки технологич. кислорода типа Линде — Френкль с турбодетандером на прямом воздушном потоке и типа Эллиот с простой колонной, работающей при давлении, близком к атмосферному, и азотным холодильным циклом. Проанализированы условия работы ректификационных колонн, определены энергозатраты на получение кислорода, условия пускового режима; выведены ф-лы, определяющие продолжительность пускового периода. Ю. Петровский

18810. Холодильный цикл для устранения потерь при хранении жидкого водорода. Бермингем (A mechanical refrigeration process for the No-loss storage of liquid hydrogen. Birmingham B. W.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 7, 42—44, 86 (англ.)

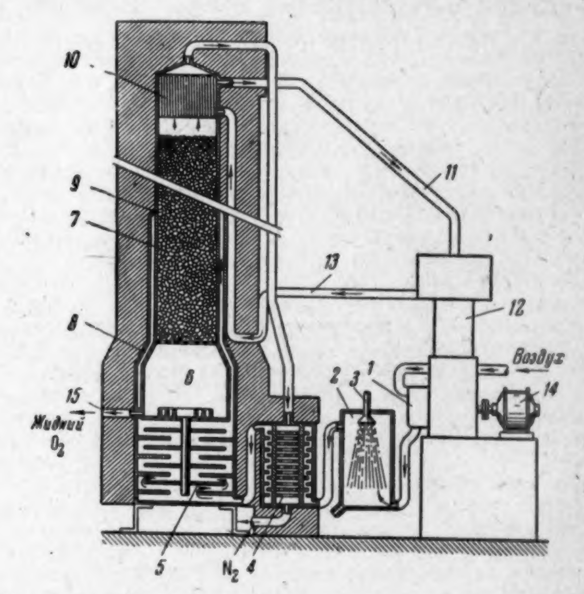
Для устранения потерь жидкого водорода вследствие его испарения при хранении в сосудах большой емкости (800 *л* и более) с вакуумной изоляцией применена спец. установка для повторного сжижения образующихся паров H_2. Установка включает следующие элементы: 1) компрессор для сжатия H_2 до давл. 100—140 *кг/см*^{2}; 2) фреоновый холодильник, где H_2 охлаждается до т-ры —46° и при этом освобождается от влаги и масла; 3) предварительный теплообменник, в котором сжатый H_2 охлаждается до т-ры —187° за счет обратных потоков H_2 низкого давления и азота; 4) азотный холодильник, где сжатый H_2 охлаждается до т-ры —194° в ванне жидкого N_2; 5) основной теплообменник, в котором H_2 охлаждается до т-ры —230°; 6) дроссельный вентиль для расширения H_2 в сосуд, содержащий жидкий H_2. Вся аппаратура весьма компактна и, за исключением компрессора и фреонового холодильника, размещается в вакуумном пространстве, образованном резервуаром для жидкого H_2 и наружным кожухом. Теплообменники выполнены из двух концентрич. медных трубок, в кольцевом пространстве между которыми расположена спиральная ленточная насадка, улучшающая теплообмен. Испытания такой установки с компрессором производительностью 13,4 *м*^{3}*/час* показали, что холодопроизводительность ее составляет 38 *ккал/час* или 8,3 *ккал/квт-ч*, что является хорошим показателем для установки рассматриваемого типа. Отсутствие движущихся частей, работающих при низких т-рах, упрощает обслуживание установки и делает ее надежной в работе. Ю. Петровский

18811. Ожиженный газ. Аларанта (Nestekaasusta. Alaranta V.), Hitsaustekniikka, 1957, № 3, 64—66, 68, 70, 72—78 (финск.)

Рассмотрены свойства C_3H_8 и механизм его горения, данные о стоимости, способы хранения и перевозки. Описаны способы применения C_3H_8 для сварки, резки и пайки металлов, а также в быту. Указывается на возможность применения C_3H_8 для резки металлич. изделий толщиной свыше 75 *мм*. Приведено сопоставление C_3H_8 с C_2H_2. И. Смирнов

18812 П. Процесс фракционирования газовых смесей в газоразделительной установке (Procédé de fractionnement d'un mélange gazeux dans une installation séparatrice de gaz) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1114480, 12.04.56

Патентуется воздухоразделительная установка, отличающаяся применением газовой холодильной машины (РЖХим, 1956, 11799, 42040) для компенсации холодопотерь и колонны, работающей под давлением, близким к атмосферному. Атмосферный воздух засасывается компрессором *1* и сжимается до небольшого избыточного давления, достаточного для преодоления сопротивлений системы, после чего поступает в промыватель *2*, где проходит через водяную завесу, соз-

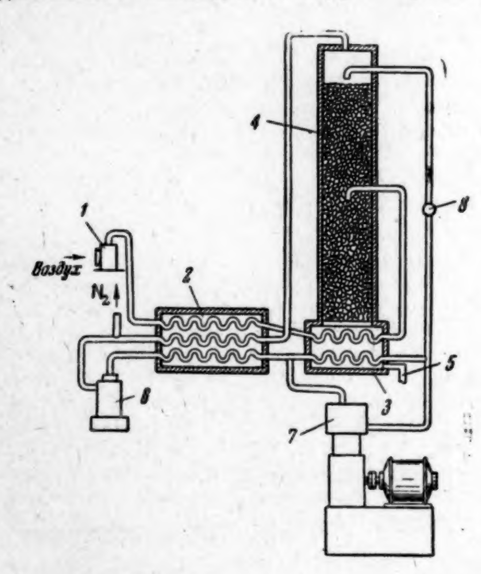


даваемую брызгалкой *3*: при этом воздух освобождается от пыли и насыщается влагой (постоянное влагосодержание воздуха, поступающего в систему теплообменников, определяет стабильные условия их работы). Охлаждение воздуха происходит в пластинчатом теплообменнике *4*, через который выводится газообразный холодный азот; на теплообменной поверхности происходит выделение из воздуха содержащихся в нем влаги и углекислоты. Дальнейшее охлаждение воздуха происходит в теплообменнике *5*: тепло, отдаваемое воздухом, передается жидкому кислороду, кипящему в испарителе *6* колонны *7*. Охлажд. воздух поднимается по кольцевому каналу *8* и вводится в насадочную колонну *7* через ряд отверстий *9*. В *7* происходит ректификация воздуха: жидкий кислород собирается в *6*, а азот поднимается в конденсатор *10*, где происходит частичное его сжижение; жидкий азот используется как флегма при ректификации воздуха. Газообразный азот выводится из *7* через теплообменник *4*, где он нагревается. Сжижение азота в трубках

конденсатора *10* осуществляется за счет испарения циркуляционного хладагента, которым может быть азот или другой газ. Пары хладагента, образующиеся при кипении его в межтрубном пространстве конденсатора *10*, по линии *11* поступают в газовую холодильную машину *12*, где конденсируются, а затем жидкий хладагент по линии *13* возвращается в *10*. Для подъема жидкого хладагента в *10* используется принцип термосифона: линия *13* соприкасается с более теплой поверхностью, ограничивающей кольцевой канал *8* и омываемой воздухом, вследствие чего жидкий хладагент частично испаряется и образующиеся паровые пузыри, поднимаясь, увлекают жидкий хладагент в *10*. *12* приводится в действие электродвигателем *14*. Жидкий кислород выводится по линии *15*. Ю. Петровский

18813 П. Процесс и установка для фракционирования газовой смеси (Procédé et dispositif de fractionnement d'un mélange gazeux) [N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken] Франц. пат. 1114520, 13.04.56

Патентуется воздухоразделительная установка, отличающаяся применением газовой холодильной машины (РЖХим, 1956, 11799, 42040) в качестве источника холода. Атмосферный воздух сжимается компрессором *1* до небольшого избыточного давления и поступает в теплообменник *2*, где охлаждается газообразным азотом; дальнейшее охлаждение воздуха происходит в



испарителе *3*, после чего он поступает в колонну *4*, где ректифицируется с получением газообразного азота и жидкого кислорода, выводимого по линии *5*. Для получения азотной флегмы осуществляется сжатие в компрессоре *6* газообразного азота до давл. *5 кг/см²* и охлаждение его в *2*. Затем часть холодного азота поступает в газовую холодильную машину *7*, где происходит его конденсация, а остальное кол-во азота конденсируется в *3*; оба потока жидкого азота объединяются и через дроссельный вентиль *8* направляются на верх колонны *4* в качестве флегмы. Газообразный азот из *4* выводится через теплообменник *2*, причем часть его возвращается в *6*, а остальное кол-во отводится из системы. Ю. Петровский

18814 П. Очистка инертных газов (Purification of gases) [British Oxygen Co., Ltd]. Англ. пат. 728450, 20.04.55

Предложен метод очистки инертных газов N_2, Ar, He, Kr и Xe от O_2, H_2 путем добавления H_2 или O_2 и хим. связывания их в воду. Процесс осуществляется над катализатором, состоящим из MnO и Mn_3O_4, при 300°; предпочтительно работать с избытком H_2. При содержании O_2 или H_2 в исходном газе $> 3\%$, можно избежать сильного тепловыделения, применяя рециркуляцией очищ. газа, либо проводя р-цию в нескольких стадий; в каждой стадии подается только часть необходимого для очистки кол-ва O_2 или H_2. Н. Лапидус

18815 П. Удаление других кислых газов из смесей, содержащих углекислоту. Хейц, Роклин (Removal of other acid gases from mixtures containing carbon dioxide. Heitz Robert G., Rocklin Albert L.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2747962, 29.05.56

Если газовую смесь, содержащую, помимо CO_2, такие газы, как HCN, H_2S или SO_2, привести в контакт с водой или щел. р-ром, то CO_2 абсорбируется в последнюю очередь. Явление избирательной абсорбции во времени предлагается использовать для извлечения кислых газов из смесей с воздухом и CO_2. Газовая смесь приводится в кратковременный контакт с р-ром на время $\tau < 0,3$ сек. и для чего могут быть использованы скрубберы любой конструкции, обеспечивающие кратковременный контакт (напр., однотарельчатый барботер, продувка газа через вертикальную трубу, орошаемую р-ром, труба Вентури с подачей газа в периферии струи и пр.). Для орошения рекомендуются р-ры гидратов или фосфатов щел. металлов, причем должны быть выбраны такие р-ры, которые не дают с поглощаемыми газами нерастворимых или труднорастворимых осадков. С увеличением щелочности р-ра избирательная сорбция кислых газов увеличивается. Так как с повышением т-ры абсорбция CO_2 ускоряется сравнительно с др. газами, процесс рекомендуется проводить при комнатной т-ре. Приведены данные абсорбции из смеси воздуха (90%) с равными кол-вами H_2S и CO_2 водн. р-ром NaOH, из которых видно, что при $\tau = 0,29$ сек. и конц-ии р-ра 1 н. из смеси абсорбировалось 85,6% H_2S и 17% CO_2, а при $\tau = 0,02$ сек. и конц-ии р-ра 10 н., соответственно, 94% и 4,4%. А. Ровинский

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 18816—20256 **№ 6** **25 марта 1958 г.**

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

18816. **Химические реакции органического синтеза. Часть I, II, III. Ода** (**有機合成化學反應**. I, II, III. (1956 年の化學) 小田良平), 化學Chemistry (Japan), 1957, 12, № 4, 12—15; № 5, 11—13; № 6, 14—18 (японск.)
Обзор. Библ. 30 назв.

18817. **Гидрирование и гидрогенолиз. Брадбери** (Hydrogenation and hydrogenolysis. Bradbury James T.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9. Part 2, 1523—1531 (англ.)
Обзор. Библ. 228 назв.

18818. **Галоидирование. Белоглав, Мак-Би** (Halogenation. Belohlav Leo R., McBee Earl T.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1506—1517 (англ.)
Обзор. Библ. 180 назв.

18819. **Гидратация и гидролиз. Хамнер, Мак-Доналд** (Hydration and hydrolysis. Hamner William F., McDonald David W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1518—1522 (англ.)
Обзор. Библ. 90 назв.

18820. **Этерификация. Петерсон, Уэй** (Esterification. Peterson Marvin L., Way John W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1485—1490 (англ.)
Обзор. Библ. 118 назв.

18821. **Нитрование. Томлинсон** (Nitration. Tomlinson W. R., Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1534—1539 (англ.)
Обзор. Библ. 138 назв.

18822. **Аминирование посредством восстановления. Уэрнер** (Amination by reduction. Werner Jesse), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1468—1469 (англ.)
Обзор. Библ. 29 назв.

18823. **Сульфирование и сульфатирование. Гилберт, Джонс** (Sulfonation and sulfation. Gilbert Everett E., Jones E. Paul), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1553—1559 (англ.)
Обзор. Библ. 158 назв.

18824. **Растворители для тонкой химической промышленности. Части 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Марсден** (Solvents for the fine chemical industry (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Marsden C.), Chem. Prod., 1955, 18, № 5, 177—178; № 6, 219—222; № 8, 305—308; № 9, 344—346; № 10, 378—380; № 11, 417—419; № 12, 458—459; 1956, 19, № 1, 13—16; № 5, 179—182 (англ.)

4. Обзор физ. и физиологич. свойств, областей применения технич. *изо*-$C_5H_{11}OH$, выделяемого из сивушного масла, а также синтетич. амилового спирта, представляющего собой смесь пентанола-1, 3-метилбутанола-1, 2-метилбутанола-1 и небольшого кол-ва *втор*-$C_5H_{11}OH$. Синтетич. $C_5H_{11}OH$ готовят гидролизом изомерных $C_5H_{11}Cl$, получаемых хлорированием смеси *н*-C_5H_{12} и *изо*-C_5H_{12}, выделенных из нефти. В. Ш.

5. Обзор способов получения, физ. и физиологич. свойств и областей применения 3-метилбутанола-1, пентанола-2, *трет*-$C_5H_{11}OH$ (диметилэтилкарбинола) *н*-гексанола, 2-этилбутанола, 2-этилгексанола, октанола 2, а также древесного и синтетич. метилового спирта. Б. Ф.

6. Обзор способов получения, физ. свойств и применения простых эфиров (диэтилового, диизопропилового и ди-*н*-бутилового) и сложных эфиров (метил-, этил-, изопропил-, *н*-бутил и амилацетатов, формиатов и оксалатов, изопропилового эфира миристиновой к-ты, *н*-бутилового эфира стеариновой к-ты, этилового эфира олеиновой к-ты, диэтиловых эфиров фталевой и себациновой к-т). В. У.

7. Обзор методов получения и областей применения ацетона, $CH_3COC_2H_5$ и *н*-$C_3H_7COCH_3$. Приведены физ. показатели этих в-в (для ацетона также упругость паров при т-ре от —50 до +56,2° и уд. вес водн. р-ров ацетона), их токсичность и условия хранения и перевозки. Я. К.

8. Обзор способов получения, физ. свойств и применения ацетилацетона, метилизобутилкетона и высших кетонов (диацетонового спирта, диизобутилкетона окиси мезитила, изофорона и ацетонилацетона). В. У.

9. Классификация и физ.-хим. свойства наиболее широко применяемых товарных углеводородных р-рителей: *н*-гексана, изогексана, *н*-гептана, изогептанов, октанов, нефтяных эфиров (нафта, легкий лигроин, бензин и др.), сольвент-нафты. Указаны их области применения. Г. М.

10. Приведены физ. и физиологич. свойства товарных ароматич. углеводородов: бензола, толуола, ксилола и этилбензола. Г. М.

11. Обзор областей применения и физ. показателей CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, C_2H_5Cl, CH_2ClCH_2Cl, CCl_3CH_3, $CHCl_2CH_2Cl$, $CHCl_2CHCl_2$, $CHCl{=}CHCl$, $CCl_2{=}CHCl$, $CCl_2{=}CCl_2$, $C_3H_6Cl_2$, $(C_2H_3Cl_2)_2O$ и $(изо\text{-}C_3H_6Cl_2)_2O$. Я. К.

12. Обзор применения этилен-, диэтилен-, триэтилен-, пропилен-, дипропилен-, гексиленгликоля, полиэтиленгликолей, высших гликолей, гликолевых эфи-

ров, диметилформамида, CS_2 и производных фурана. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 69770. В. У.

18825. Этилен — ценное сырье для химической промышленности. Алиев Д. А., Нефтяник, 1957, № 8, 30—31

Указаны пути использования C_2H_4 — наиболее ценного компонента нефтяных газов. К. Склобовский

18826. Этилен — важный продукт нефтехимической промышленности. Бо (Un important produit pétrochimique l'éthylene. Bost Charles), Ind. pétrole, 1957, **26,** № 4, 55—57 (франц.)

Указаны области применения этилена (I), приведен способ выделения I из газов крекинга нефти. Компримированием (до 15 *ат*), последовательным промыванием диэтаноламином, щелочью и керосином получают ~ 40%-ный I. После высушивания удаляют C_2H_2 промыванием или каталитич. гидрогенизацией в I (200°). Охлажденный до т-ры от —50 до —100° газ перегоняют или подвергают фракционной адсорбции для отделения CH_4 и H_2. При вторичной перегонке удаляют этан и получают 99,9%-ный I. Этан дегидрируют (1 *ата*, 55°), выделенный газ, содержащий ~ 45% I, примешивают к газам, поступающим на 1-ю стадию процесса. Экономич. целесообразность дегидрирования этана зависит от содержания I и этана. Дан график этой зависимости. И. Матвеева

18827. Сопоставление технико-экономических показателей способов производства ацетилена. Батор (Porównanie wskaźników techniczno-ekonomicznych różnych metod produkcji acetylenu. Bator I.), Przem. chem., 1957, **13,** № 2, 68—72 (польск.)

Определена себестоимость C_2H_2 по каждому из 7 способов его получения. Проведено сравнение с ценами в Чехословакии и США. Для ПНР наиболее выгоден способ Гюльса, но рекомендуется удешевить карбидный способ. И. Матвеева

18828. Промышленный метод переработки *н*-бутана в дивинил. Фридштейн И. Л. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 632—637

Гипрокаучуком предложено новое технологич. оформление процесса дегидрирования *н*-бутана (I) в бутилены (II), при котором все тепло, необходимое для р-ции, подводится в реактор движущимся нагретым катализатором (К). Преимущества способа: возможность достижения конверсии I > 45% за один проход и установки агрегатов большой мощности, непрерывность процесса. На промышленной установке достигнут выход II 36% на пропущенный I при селективности 82% (средние цифры за 3000 час контактирования), износ К до 20 *кг* на 1 *т* II. Смеси I с II разделяли экстрактивной перегонкой с водн. ацетоном, получали фракции, содержащие 95% каждого из углеводородов. Разработан процесс приготовления К для дегидрирования II в дивинил (III). При разбавлении II водяным паром (1 : 10) выход III на разложенный II составлял 68—72 вес.% в лабор. установке и 70—72% вес. % в полупроизводственном реакторе (17—18% на пропущенный II). К работал без регенерации 4—20 час. Хемосорбцию III из смесей III с II производили аммиачным р-ром Cu-ацетата при т-ре от —10° до —5° (1 *л* р-ра поглощает 20 *г* III), III выделяли нагреванием насыщ. р-ра до 80°. Концентрат содержал 94—98% III. Производились опыты хемосорбции III р-ром Cu-нитрата в этаноламине при 15—20°. Разрабатывается 1-стадийный метод произ-ва III из I, что исключает необходимость разделения смеси I с II и позволяет снизить расход пара на 75—80%. В. Кельцев

18829. Исследование метода получения хлористого винила пиролизом дихлорэтана без катализатора. Ухов Л. С., Тр. Научн. студ. о-ва Горьковск. политехнич. ин-т, 1957, вып. 1, 81—83

Получение $CH_2=CHCl$ (I) пиролизом CH_2ClCH_2Cl (II) без катализатора является наиболее перспективным по доступности сырья и простоте технологич. схемы. Пиролиз II проводили в фарфоровой трубке (длина 600 *мм*, диам. 23 *мм*), неразложенный II конденсировали в шариковом холодильнике, выделившийся HCl улавливали в промывных склянках, I сжижали при —40°. При времени пиролиза 60 мин., скорости подачи II 0,85 *мл/мин* и т-ре 580° выход I достигал 77%, считая на пропущенный II и 81,3% на разложенный II. Приведены схема установки и график влияния скорости подачи II на выход I. К. Склобовский

18830. Каталитическое дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутилена. Рихтер (Katalytická dehydrochlorace 1,3-dichlor-2-butenu. Richter Pavel), Chem. průmysl, 1957, 7, № 5, 268—270 (чешск.; рез. русск., англ.)

Из дихлорбутиленовых отходов произ-ва хлоропрена (I) выделяют чистый 1,3-дихлор-2-бутилен, который подвергают каталитич. дегидрохлорированию в I. Для этой р-ции опробован ряд катализаторов (К) на основе активного C, пемзы, кизельгура в сочетании с $BaCl_2$ и (или) Cu_2Cl_2. Лучшим К оказалась пемза, пропитанная 20 вес.% $BaCl_2$ и 10 вес.% Cu_2Cl_2. Конверсия в I достигала 95%. Максим. срок работы К 30 час., после чего К необходимо регенерировать пропусканием воздуха при 400—450°. Конверсия с регенерированным К на 10% ниже, чем со свежим. Приведена схема лабораторной установки для дегидрохлорирования. И. Елин

18831. Каталитическое действие световой энергии на процесс полимеризации ацетальдегида. Войтчак (Katalityczne działanie energii świetlnej na proces polimeryzacji aldehydu octowego. Wojtczak J.), Przem. chem., 1957, 13, № 3, 177—180 (польск.; рез. русск., англ.)

Световая энергия значительно ускоряет автокаталитич. полимеризацию CH_3CHO (I); наиболее активными являются УФ-лучи и коротковолновые лучи видимого света. Параллельные опыты проводили с 10 и 20%-ными р-рами I в воде, спирте или $(C_2H_5)_2NH$. Продукты р-ции исследовали по нефелометрич. (водн. растворы) и по колориметрич. (спирт. растворы) методу. И. Матвеева

18832. Нитропарафины. Их свойства, получение и применение. Ремон (Les nitroparaffines. Propriétés. Préparation. Emplois. Remond J.), Rev. prod. chim., 1956, **59,** № 1232, 465—469; 1957, **60,** № 1233, 3-4; 1235, 91—95, 97 (франц.)

Обзорная статья. Приведены способы получения нитрометана, нитроэтана, 1-нитропропана и 2-нитропропана, их физ. свойства и характерные хим. р-ции. Указаны области применения нитропарафинов и продуктов, получаемых из них. Библ. 12 назв. Э. Лейн

18833. Применение нитропарафинов. Асахара, Хамада (ニトロパラフィンとその應用. 淺原照三, 浜田逸郎), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 11, 37—43 (японск.)

Обзор способов получения и областей применения CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$, $C_3H_7NO_2$ и $CH_3CH(NO_2)CH_3$. Библ. 41 назв. Б. Ф.

18834. Применение толуола и ксилола. Имото, Хуан, Цинь-юнь (トルオールおよびキシロールの應用. 井本稔, 黃慶雲), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, № 1, прилож. 83—102 (японск.)

Обзор. Библ. 68 назв. Б. Ф.

18835. Синтез *п-трет*-бутилфенола. Прокофьева Т. В., Веденеева Л. Я. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 458—463

п-трет-Бутилфенол (I), служащий сырьем для маслорастворимых смол, готовили алкилированием фенола

(II) тремя способами: 1. В колонке диам. 33 *мм* и высотой 2 *м*, снабженной рубашкой, через слой II с 1% $AlCl_3$, при 100—110°, барботировался изобутилен (III), продукт р-ции нагревали 2 часа и перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 200—240° (выход 87%), после перекристаллизации из лигроина получен I с т. пл. 97°, выход 80%. 2. Через смесь II и 65—70%-ной H_2SO_4 (50% на взятый I), перемешиваемую в кубике из нержавеющей стали при 110—120°, пропускали III, выход I~70%. 3. Из бутилен — дивинильной фракции пирогаза абсорбцией 65%-ной H_2SO_4 получали изобутилсерную к-ту, перемешиванием которой с II проводили алкилирование II в лабор. приборе и на пилотной установке, в змеевиковом реакторе. После 15—30 мин. р-ции при 75° отстоявшийся слой продукта р-ции дал при перегонке 42,7—57,3% фракции I с т. кип. 200—240°, т. пл. 85—88°, и в результате разложения *трет*-бутилфенилового эфира, образовавшегося при р-ции, 32,4—52% III, считая на исходный III. Для изомеризации *трет*-бутилфенилового эфира в I продукт р-ции дополнительно нагревали 2 часа при 120°, содержание I повысилось до 64,6%. Перегонкой продукта р-ции с острым паром получен I с т. пл. 96—97°. При р-ции II с изобутилсерной к-той 15 мин. при 50° перегонка слоя продукта р-ции дает до 77% III, что может служить способом получения III. А. Равикович

18836. Органические химические продукты. Фталевый ангидрид, получаемый из нефти. Шервуд (Prodotti chimici organici. Anidride ftalica da petrolio. Sherwood P. W.), Chimica e industria, 1956, 38, № 8, 700—703 (итал.)

Описаны способы получения фталевого ангидрида (I) окислением нафталина (II) и *о*-ксилола (III), полученных из нефти. Показаны преимущества способа с III: он является жидким при 20°, экзотермич. эффект процесса ниже, чем при окислении II (1 *кг* II освобождает 3980 *ккал*, 1 *кг* III — 2150 *ккал*). Скорость р-ции зависит от т-ры и отношения воздух : III. Катализаторы (V_2O_5/SiO_2 или V_2O_5/Al_2O_3) способствуют проведению р-ции при более низкой т-ре (350—450° вместо 500°). Добавка K_2SO_4 препятствует образованию малеинового ангидрида. Наиболее удобны жидкие катализаторы (при них легче поддерживать т-ру в зоне р-ции, опасность взрыва гораздо меньше и выход I из II ~ 95%). I очищают от нафтохинона 98%-ной H_2SO_4 при 200° или перегонкой. И. Матвеева

18837. Производство терефталевой кислоты. Симада (テレフタール酸の製造. 嶋田吉英), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 4, 327—330 (японск.)

Обзор. Библ. 44 назв.

18838 К. Химия и технология моноолефинов. Азингер (Chemie und Technologie der Monoolefine. Asinger Friedrich. Berlin, Akad.— Verl., 1957. XXIV, 973 S., ill.) (нем.)

18839 П. Восстановление и гидрирование боргидридами щелочных металлов. Шлезингер, Браун (Method of reducing and hydrogenating chemical compounds by reacting with alkali metal borohydrides. Schlesinger Hermann I., Brown Herbert C.). Канадск. пат. 518124, 8.11.55

Вещества, содержащие кетонную или лактонную группу, восстанавливают р-цией с боргидридом щел. металла (напр., Na) в присутствии воды или амина при т-ре, достаточной для р-ции, но не вызывающей разложения боргидрида. Боргидрид имеет общую ф-лу $MBH_{4-x}A_x$ (M — щел. металл, A — нереакционноспособный атом или радикал и x — целое число от 0 до 3). В. Щекин

18840 П. Хлорирование олефинов. Нэр (Chlorination of olefins. Neher Clarence M.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2765353, 02.10.56

Усовершенствование произ-ва дихлоралканов присоединением Cl_2 к олефинам, приводящее к значительному уменьшению (в 10—25 раз) коррозии стального оборудования, вызываемой присутствием Cl_2, растворенного в продукте р-ции, состоит в добавлении к реакционной массе 0,5—5 ч. конц. ($\geqslant$ 70%-ной) H_2SO_4 на 100 ч. массы, находящейся в реакторе (Р). Через верхнюю часть вертикального цилиндрич. Р, заполненного на ~3/4 реакционной массой, содержащей в основном CH_2ClCH_2Cl, 0,2% растворенного Cl_2 и <0,1% воды, вводят 2 вес. % 96—98%-ной H_2SO_4; через дно Р вводят отдельными потоками Cl_2 и $CH_2{=}CH_2$, пробулькивание которых вызывает необходимое перемешивание. Добавление новой порции H_2SO_4 с одновременным удалением введенной ранее (путем выдерживания в отстойнике реакционной массы и удаления слоя H_2SO_4) проводят через ~ 24 часа. И. Шалавина

18841 П. Очистка дихлорэтана. Моррис (Purification of dichloroethane. Morris Herbert E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2748176, 29.05.56

Для очистки 1,2-дихлорэтана (I) или 1,1-дихлорэтана (II) от примеси хлоропрена (III) неочищ. I или II обрабатывают Cl_2, взятым в кол-ве не менее необходимого для превращения III в трихлорбутилен, при т-ре < 50°, а затем отгоняют I или II от высококипящих продуктов хлорирования III. В неочищ. I, содержащий 3 вес. % III, барботируют 5 мин. Cl_2 при ~20°. Спектрографич. анализ показывает содержание III < 0,1%. Хлорированную смесь фракционируют на стандартной лабор. колонке. Аналогично обрабатывают неочищ. II, содержащий ~ 10 вес.% III. Фракционированием получают 100%-ный II. Хлорирование можно проводить непрерывно в противоточной абсорбционной колонке; в этом случае Cl_2 подают в нижнюю часть колонки, а I или II в ее верхнюю часть. Очищ. дихлорэтаны пригодны для получения винилхлорида. Л. Герман

18842 П. Способ стабилизации мономерного хлористого винилидена. Нагао (鹽化ビニリデン單量體安定化法. 長尾英夫) [帝國人造絹糸株式會社, Тэйкоку дзиндзо кэнси кабусики. кайся]. Японск. пат. 1980, 14.04.54

$CH_2{=}CCl_2$ (I), полученный дегидрохлорированием $C_2H_3Cl_3$ с помощью $Ca(OH)_2$ или NaOH, стабилизируют прибавлением небольшого кол-ва $(NH_4)_2CO_3$ до или после перегонки. К плохо сохраняющемуся I, стабилизированному анилином, прибавляют 0,1% $(NH_4)_2CO_3$ и перегоняют. При сохранении перегнанного I (одна неделя, 20°) изменений не замечено, при хранении I, перегнанного без добавления $(NH_4)_2CO_3$, через несколько часов образуется белая муть. К перегнанному I прибавляют 0,05% $(NH_4)_2CO_3$ и оставляют на несколько дней при 20°, отделяют осадок $(NH_4)_2CO_3$ и этим осадком обрабатывают новые кол-ва I, получают стабилизированный I. С. Петрова

18843 П. Способ получения хлористого винилидена или смеси его с трихлорэтиленом. Хигасихара, Яматани (三鹽化エタン又はこれと四鹽化エタンとの混合物より鹽化ビニリデン又はこれと三鹽化エチレンとの混合物を製造する方法. 東原五郎, 山谷甚二) [東亜合成化學工業株式會社, Тоа госэи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6712, 20.10.54

Хлористый винилиден (I) или смесь I с трихлорэтиленом (II) получают обработкой трихлорэтана (III) или смеси III с тетрахлорэтаном (IV), соответственно, при нагревании с водн. суспензией гидроокиси щел. или щел.-зем. металла в присутствии неионогенного или анионогенного поверхностноактивного в-ва. 220 *г* III обрабатывают 50 мин. при 58° 2000 *мл* водн. суспен-

зии, содержащей 4,4 *г* нвионогенного поверхностно-активного в-ва (полиэтиленгликолевого эфира алифатич. к-ты с 8—18 атомами С) и 30 *г/л* CaO, и перегонкой выделяют 156 *г* I и немного непрореагировавшего III. Из 220 *г* III и 2000 *мл* водн. суспензии, содержащей 4,4 *г* Na-соли лаурилсульфата и 30 *г/л* CaO (50 мин., 58°), получают 157 *г* I. Смесь 292 *кг* III и 92,4 *кг* IV 3,5 часа при 58—62° обрабатывают 2000 *л* водн. суспензии, содержащей 7,7 *кг* анионогенного поверхностно-активного в-ва и 50 *г/л* CaO; перегонкой выделяют 202 *кг* I, 70,2 *кг* II и немного непрореагировавших исходных в-в. При аналогичной обработке указанной смеси, но с применением водн. суспензии, содержащей 7,7 *кг* неионогенного поверхностноактивного в-ва и 50 *г/л* CaO, получают 198 *кг* I и 69,5 *кг* II. С. Петрова

18844 П. Получение высококипящих бромистых алкилов. Шрейер (Herstellung von höhersiedenden Alkylbromiden. Schreier Walter). Пат. ГДР 12231, 18.10.56 Доп. к пат. ГДР 6746 (РЖХим, 1956, 44386).

Усовершенствование способа получения высококипящих галоидалкилов состоит в том, что к смеси соответствующего спирта, S, H_2SO_4 и воды прибавляют по каплям Br_2. Для очистки галоидалкилов их промывают р-ром $Na_2S_2O_3$, H_2SO_4 и р-ром Na_2CO_3, перегоняют над $CaCO_3$-порошком и фильтруют. К холодной смеси 3 *кг* S-порошка, 1,8 *кг* воды, 4,5 *кг* технич. H_2SO_4 (66° Bé) и 38,2 *кг* *изо*-$C_5H_{11}OH$ (т. кип. 128—132°) приливают при размешивании 36 *кг* Br_2. Смесь ~ 2 час. кипятят с обратным холодильником, после чего отгоняют *изо*-$C_5H_{11}Br$, который подвергают очистке, сушат над $CaCl_2$ и перегоняют, выход ~75%. Этим способом можно получить *н*-C_3H_7Br, *изо*-C_3H_7Br, *н*-C_4H_9Br и *изо*-C_4H_9Br. Л. Антик

18845 П. Способ получения органических фторсодержащих галоидных соединений. Глупе (Verfahren zur Herstellung organischer, fluorhaltiger Halogenverbindungen. Glupe Siegfried). Пат. ФРГ 944550, 21.06.56

Пергалоидуглероды обрабатывают технич. HF, который может содержать воду и SO_2, в газовой фазе в присутствии катализатора (К) — фторида графита, $(C_4F)x$, $(CF)x$ или твердых продуктов их термич. разложения. Низкокипящие в-ва фторируют при повышенном, высококипящие в-ва — при пониженном давлении. C_2Cl_6 испаряют при 200° и вместе с 3 ч. HF вводят в каталитич. печь (материал — Cu или Ni), наполненную коксом (средний размер зерен — 2 *мм*), содержащим до 50% $(C_4F)x$ и фторида графита, при 350°. Отходящие газы, содержащие 75% $CF_2ClCFCl_2$, охлаждают, конденсат перегоняют, а HCl используют для различных целей. При возврате недофторированных продуктов в цикл выход $CF_2ClCFCl_2$ 92%. Cl_3CCCl_3 испаряют при 200° и вместе с 2 ч. HF при 300° проводят над К. За 1 проход получают > 90% FCl_2CCCl_2F. Продукт конденсируют и аналогично обрабатывают 1 ч. HF с образованием $CF_2ClCFCl_2$. $CF_2ClCFCl_2$ пропускают над К, состоящим на 50% из кокса и на 50% из $(C_4F)x$ и фторида графита, при ~ 350° с 1—1,5 ч. HF. Получают ClF_2CCF_2Cl с выходом 80%. Для приготовления указанных К требуется дешевое сырье — графит, кокс или неактивированный уголь. В процессе работы К не корродирует аппаратуру, не загрязняется и не дезактивируется. В случае потери активности (вследствие попадания влаги К) может быть легко регенерирован без выгрузки его из печи. Б. Дяткин

18846 П. Получение дибромхлорфторметана из дихлорфторметана. Рид, Хансон, Пикна (Production of dibromochlorofluoromethane from dichlorofluoromethane. Reid Robert J., Hanson Edward S., Pikna Raymond J.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2755314, 17.07.56

CBr_2ClF (I), т. кип. 80,3°, d_4^{20} 2,3173, $n^{20}D$ 1,4750, получают наряду с $CBrCl_2F$ (II), т. кип. 52,8°, d_4^{20} 1,9462, $n^{20}D$ 1,4322, пропусканием смеси $HCCl_2F$ (III) с Br_2 (0,5—1,5, предпочтительно 0,7—0,9 молей Br_2 на 1 моль III) через стеклянную, монельную или Ni-трубку при 600—700° (625—675°). Напр., испаряют III и пропускают пары через Br_2, нагретый до 38°, со скоростью 260 *г/час*. Смесь (0,81 моля Br_2 на 1 моль III) проходит далее через трубку из пирекса (длина 1980 *мм*, диам. 51 *мм*), наполненную кольцами Рашига (диам. 6 *мм*) и нагретую до 650°. Продукт р-ции пропускают через скруббер, орошаемый щелочью, органич. фазу отделяют, освобождают от Br_2 действием пропилена, сушат над $CaCl_2$ и перегоняют. Получают (приведены в-во, т-ра кипения, выход в граммах): III, < 27, 100; —, 25—50°, 600; II, 50—52°, 828; —, 52—76°, 97; I, 76—81°, 355; остаток (340 *г*), вероятно, дибромпропан; потери 175 *г*. I и II применяют в качестве р-рителей и огнегасительных средств. Б. Дяткин

18847 П. Приспособление для предварительной обработки раствора в аппарате для непрерывного выделения и отбора чистого бутанола, ацетона и этилового спирта из растворов, содержащих эти вещества. Ватанабэ, Накадзима (ブタノール，アセトン及エタノールを含有する液より純粋なるブタノール，アセトン及エタノールを連續的に分離採取する装置に於ける前處理裝置. 渡邊博，中島幹雄)，日本蒸溜工業株式會社，協和醱酵工業株式會社， Нихон дзёрю когё кабусики кайся, Кёва хакко когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6103, 31.08.55

Приведены описание и схема технологич. процесса. С. Петрова

18848 П. Получение смешанных простых эфиров. Мавити (Preparation of mixed ethers. Mavity Julian M.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2746995, 22.05.56

Эфиры общей ф-лы RXR′ (X — O или S, R и R′ — CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9, *н*-C_5H_{11}, *изо*-C_5H_{11}, $CH_2CH{=}CH_2$, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2CH_2$, $C_6H_5(CH_2)_2CH_2$; R отличается от R′) получают р-цией RXR с R′XR′ в присутствии катализатора: SiO_2 (I), Al_2O_3 (II), ZrO_2, TiO_2, ThO_2, MgO или смесей NaOH — BaO, KOH — BaO, NaOH — CaO, KOH — CaO, предпочтительно смеси I—II (фильтрол), I — ZrO_2, I — II — ZrO_2, I — MgO, I — MgO — II или B_2O_3 — II, а также неорганич. сульфидов (Al_2S_3, ZrS_2, TiS_2) и галоидных солей (ZrF_4 или TiF_4). Р-цию проводят в проточной системе при ~ 93—370° и ~ 0,3—140 *ати* или более высоком давлении. Метод особенно эффективен в случае применения $(CH_3)_2O$ (III). Эквимолярную смесь III с $(C_2H_5)_2O$ пропускают над смесью I с II при ~ 260° и 50 *ат*, фракционируют и получают 3 фракции. 1-ю и 3-ю фракции (исходные в-ва) возвращают в процесс, 2-я фракция (т. кип. 4,5—10°) представляет собой $CH_3OC_2H_5$. Эквимолекулярную смесь III и $(C_3H_7)_2O$ пропускают над смесью I, II и ZrO_2 при ~ 230° и 60 *ат*. Получают неочищ. $CH_3OC_3H_7$, т. кип. ~ 32—38°. Аналогично из III и $(C_6H_5)_2O$ при т-ре ~ 290° и 100 *ат* получают $CH_3OC_6H_5$, т. кип. ~ 154°. Л. Герман

18849 П. Способ производства моноалкильных эфиров этиленгликоля и полиэтиленгликолей. Финч, Хейгмейер (Process of manufacturing monoalkyl ethers of ethylene glycol and of polyethylene glycols. Finch Gaylord K., Hagemeyer Hugh J., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2748171, 29.05.56

Жидкую окись этилена (I) вводят в р-цию с избытком низшего 1-атомного алифатич. спирта (CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_5H_{11}OH$ или $C_6H_{13}OH$) при 0—30° и давл. ~1 *ат* в присутствии 0,2—2% H_2SO_4, часть которой вводят в начале процесса, а остальную

часть прибавляют в течение р-ции так, чтобы поддерживать pH смеси < 1 (лучше < 0,4). I вводят в р-цию, пропуская ее в смесь или прибавляя к смеси по каплям. После окончания введения I отгоняют избыток спирта (его используют повторно) и перегонкой в вакууме выделяют моноэфир. При получении моноэфиров полиэтиленгликолей должно быть более низкое молярное отношение спирта к I, чем в случае получения эфиров этиленгликоля, и (или) более высокая т-ра или же процесс следует вести непрерывно, добавляя I и H_2SO_4 к образующемуся 2-алкоксиэтану или используя в качестве исходного в-ва вместо спирта метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый или гексиловый моноэфиры этиленгликоля. В реактор для непрерывного процесса, состоящий из резервуара с теплообменником и циркуляционным насосом, помещают 1588 *г* CH_3OH и 7,9 *г* конц. H_2SO_4. С помощью насоса отдельно вводят в течение 1 часа 640 *г* CH_3OH, 308 *г* жидкой I и смесь 10 *г* H_2SO_4 с 64 *г* CH_3OH (эту смесь вводят с такой скоростью, чтобы 0,5 *г* H_2SO_4 приходилось на 100 *г* добавляемых реагентов). Смесь перекачивают в перегонный куб, где удаляют избыток CH_3OH и продукт фракционируют в вакууме. Получают метоксиэтанол (выход 82%) и немного 2-(2-метоксиэтокси)-этанола. И. Шалавина

18850 П. Получение ацетона. Трещанович, Пильц, Марчевская, Штегнер (Sposób otrzymania acetonu. Treszczanowicz Edward, Pilc Aleksander, Marczewska Kazimiera, Stegner Halina) [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат. 38225, 30.08.55

В зону контактирования вместе с водяным паром и ацетиленом вводят пары C_2H_5OH, CH_3CHO, CH_3COOH или их смесь. С. Войткевич

18851 П. Альдольная конденсация кетонов. Хаслам (Aldol condensation of ketones. Haslam John Harris) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719863, 4.10.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 4217бв (англ.)]

Альдольную конденсацию проводят, применяя алкилтитанаты в качестве катализатора р-ции. Смешивают 2 моля CH_3COCH_3 (I) и 1 моль $(изо\text{-}C_3H_7O)_4Ti$ и оставляют на 3 дня. Образующиеся кристаллы прибавляют к 1%-ной H_2SO_4. Смесь фильтруют и фильтрат экстрагируют эфиром. Получают триацетоновый диалкоголь, выход 20%, т. кип. 130°/16—17 *мм*. I пробулькивают через р-р полиизопропоксититанстеарата в циклогексане при 50°, получают диацетоновый спирт и окись мезитила. Аналогично C_6H_5CHO и I дают $OC(CH{=}CHC_6H_5)_2$, циклогексанон дает циклогексилиденциклогексан, т. кип. 96,5—100°/ ~1 *мм* и дициклогексилиденциклогексан, т. кип. 169—172°/0,2 *мм*. В. Уфимцев

18852 П. Получение ледяной уксусной кислоты гидролизом ее сложных эфиров. Конами, Нисиока (酢酸エステルを分解し氷酢酸を得る方法. 小南次夫, 西岡謙一) [倉敷レイヨン株式會社, Курасики рэйон кабусики кайся]. Японск. пат. 9064, 14.12.55

Ледяную CH_3COOH получают частичным гидролизом смеси ее сложного эфира, пропусканием через слой Н-формы катионообменной смолы (КС) и фракционированием полученной смеси. 100 ч. CH_3COOCH_3 (I) и 4 ч. воды при 55° пропускают через слой КС со скоростью 14 ч. в 1 час, образующуюся смесь ректифицируют на колонне; отделяют 11 ч. лед. CH_3COOH от смеси 6 ч. CH_3OH, 86 ч. I и 1 ч. воды. Пропусканием смеси 100 ч. $CH_3COOC_2H_5$ (II) и 10 ч. воды при 65° через слой КС со скоростью 23 ч. II в 1 час и последующим фракционированием получают 15,5 ч. лед. CH_3COOH и смесь 77 ч. II, 12 ч. C_2H_5OH и 5,5 ч. воды. С. Петрова

18853 П. Окисление спиртов и альдегидов в щелочной среде. Саттон (Caustic oxidation of alcohols and aldehydes. Sutton Mack) [Standard oil Co.]. Пат. США 2727050, 13.12.55 [Chem. Zbl. 1956, 127, № 46, 12685 (нем.)]

Карбоновые к-ты и их щел. металлич. соли получают окислением C_4—C_{16}-спиртов и альдегидов (I) или их смесей в водн. р-ре гидроокиси щел. металла. Этот р-р вводят в верхнюю часть колонного аппарата при 350—380°, а I, нагретые до 200—380°, поступают снизу вверх, так что р-ция идет в противотоке. Собирающуюся на дне смесь непрореагировавших в-в и солей подвергают во 2-м аппарате повторному нагреву до 350—380°. Э. Тукачинская

18854 П. Получение низкомолекулярных органических кислородсодержащих соединений. Нинбург, Шнегг (Verfahren zur Gewinnung niedrigmolekularer organischer sauerstoffhaltiger Produkte. Nienburg Hans Jürgen, Schnegg Robert) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 894111, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7782 (нем.)]

Из водн. р-ров, образующихся при окислении неароматич. углеводородов, извлекают (по пат. ФРГ 894112, см. РЖХим, 1956, 17115) высшие жирные к-ты, содержащие ⩾4 атомов С и выше, и другие продукты окисления; остающиеся низшие жирные к-ты этерифицируют низшими спиртами. Экстракты и реакционные смеси после этерификации обрабатывают обычным образом. А. Травин

18855 П. Получение хлорангидрида дихлоруксусной кислоты. Рихтер, Майер, Старонка (Sposób otrzymywania chlorku kwasu dwuchlorooctowego. Richter Tadeusz, Mayer Józef, Staronka Barbara) [Krakowskie Zakłady Farmaceutyczne. Przedsiębiorstwo Panstwowe]. Польск. пат. 36626, 15.07.55

Через подогретую смесь 50 ч. трихлорэтилена, 1 ч. перекиси бензоила и 1 ч. Br_2 продувают смесь воздуха и Cl_2 (соотношение 6 : 1), полученный р-р сливают в смесь пиридина и $Cl_2CHCOCl$ (I), из реакционной смеси отгоняют I при 105—112°. Выход I ~ 50%. С. Войткевич

18856 П. Способ выделения винилацетата из его смеси с метиловым спиртом. Акахоси, Коминами, Нисиока (酢酸ビニル－メタノール混合物より酢酸ビニル回收法. 赤星通次郎, 小南次夫, 西岡謙一) [倉敷レイヨン株式會社, Курасики рэйон кабусики кайся]. Японск. пат. 7462, 15.11.54

Смесь 50 ч. винилацетата (I) и 50 ч. CH_3OH вводят в среднюю часть дистилляционной колонны (ДК), орошаемой в головной части водой, вводимой со скоростью 110 ч. на 100 *г* I, для извлечения CH_3OH. Из головной части ДК отгоняют азеотропную смесь I и воды (95 : 5), конденсируют, а затем отделяют расслаиванием 99,4%-ный I от воды, которую возвращают в ДК. Из нижней части ДК удаляют ~ 33%-ный CH_3OH, который ректифицируют. Аналогично из смеси 25 ч. I и 75 ч. CH_3OH с применением для орошения ДК 460 ч. воды на 100 ч. I выделяют 99,3%-ный I. Приведена технологич. схема. С. Петрова

18857 П. Способ получения диэтилового эфира малоновой кислоты. Шураньи (Verfahren zur Herstellung von Malonsäurediäthylester. Surányi László) [Chemische Fabrik Promonta G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 953874, 6.12.56

Указанный эфир получают одновременным омылением $NCCH_2COOH$ (I) и этерификацией образующейся $HOOCCH_2COOH$ в присутствии $ClSO_3H$ (II). На 1 моль I и 3 моля спирта берут, 0,75 моля II. К р-ру 425 *г* 97%-ной I в 870 *мл* абс. спирта при охлаждении и перемешивании по каплям прибавляют 245 *мл* II

(т-ра 20—30°), затем дают смеси медленно нагреться до 45—50° и умеряют бурную р-цию охлаждением. По окончании р-ции смесь нагревают 6—8 час. при 90—95°, охлаждают до 60° и добавляют воду для растворения солей. Органич. слой отделяют и промывают насыщ. р-рами NaCl и Na_2CO_3, водн. слой извлекают C_6H_6. Органич. вытяжки объединяют, р-ритель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход чистого $CH_2(COOC_2H_5)_2$ 728 *г* (91% на 97%-ную I, 93,8% на 100%-ную I), т. кип. 85°/11 *мм*, *d* 1,061—1,062. Метод не требует применения р-рителей, что дает возможность значительно уменьшить объем аппаратуры. Б. Д.

18858 П. Эфиры 4,7-диоксисебациновой кислоты. Эрбан (Esters of 4,7-dihydroxysebacic acid. Urban Richard S.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2753370, 3.07.56

Эфиры 4,7-диоксисебациновой к-ты (I — к-та) общей ф-лы $ROOC(CH_2)_2CH(OH)(CH_2)_2CH(OH_2)_2COOR$, где оба R — метил, этил или пропил, получают, гидрируя р-ры соответствующих эфиров 4,7-дикетосебациновой к-ты в органич. р-рителе H_2 в присутствии катализатора, напр. скелетного Ni, при 15—50° и 50—150 *ат*. К р-ру 28,6 ч. диэтилового эфира 4,7-дикетосебациновой к-ты в 1500 ч. C_2H_5OH добавляют 25 ч. скелетного Ni, смесь обрабатывают в автоклаве H_2 при 30° под давл. 70 *ат*; через 2 часа поглощается теоретич. кол-во H_2. Катализатор отфильтровывают, C_2H_5OH отгоняют в вакууме. Получают 22,3 ч. вязкой жидкости, при стоянии образующей кристаллич. этиловый эфир I, т. пл. 50—53°, при нагревании до 170° продукт превращается в *бис*-лактон I. Аналогично получают изопропиловый эфир I; в случае применения PtO_2 гидрирование при 20° и 1 *ата* продолжается 22 часа. Эфиры I являются пластификаторами, при переэтерификации многоатомными спиртами (пропиленгликоль, глицерин, пентаэритрит) они дают синтетич. смолы. Б. Фабричный

18859 П. Производство диэфиров бутен-1,4-дикарбоновой кислоты. Нагасава, Такаки, Итикава, Тосака (ブテン —1,4—ヂカルボン酸ヂエステル類の製造方法. 長澤不二男, 高木鋭一, 市川公, 遠坂勳) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики]. Японск. пат. 7475, 15.11.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 13, 9443h (англ.)]

10,6 *г* $NCCH_2CH{=}CHCH_2CN$, 47 *мл* 2-этилгексанола, 3 *мл* воды и 11,3 *мл* 95%-ной H_2SO_4 нагревают 6 час. при 130—140°, охлаждают, отфильтровывают NH_4HSO_4, фильтрат промывают разб. $NaHCO_3$ и перегоняют. Получают 30 *г* эфира ф-лы $RO_2CCH_2CH{=}CHCH_2COOR$ (I), где R — 2-этилгексил, т. кип. 165—174°/0,07 *мм*, $n^{24}D$ 1,4536. Аналогично получают другие эфиры ф-лы I (указаны R и т-ра кипения): CH_3, 120—123°/13 *мм*; C_2H_5, 135—140°/11 *мм*; октил, 160—170°/0,7 *мм*; нонил, 175—186°/0,07 *мм*; лаурил, 220—230°/0,5 *мм*. Б. Ф.

18860 П. Получение полимерного ангидрида адипиновой кислоты. Пич (Verfahren zur Anhydrisierung von Adipinsäure. Pietsch Helmut) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955143, 27.12.56

Адипиновую к-ту (I) превращают в полимерный ангидрид I, нагреванием с ⩽ 10%-ным избытком $(CH_3CO)_2O$ (II) до 65—100° при перемешивании с отгонкой CH_3COOH (III) под остаточным давл. 100—200 *мм* рт. ст., под конец р-ции 1—10 *мм* рт. ст. Напр., в аппарат, снабженный дистилляционной колонной, помещают 585 *г* I и 442 *г* II, кипятят при перемешивании 25 мин. и затем при 77°/139 *мм* отгоняют III. Дистиллят содержит 92% III и 8% II и действием требуемого кол-ва воды II может быть переведен в III. В случае применения достаточно эффективной колонны при 83°/145 *мм* отгоняется 100%-ная III. Т-ра бани 120°, длительность операции 2—3 часа, остаточное давление в конце процесса 10 *мм* рт. ст. Получают 510 *г* полимерного ангидрида I, т. пл. 64—70°, применяемого для повышения твердости эпоксидных смол. Б. Дяткин

18861 П. Выделение и окисление циклогексилнитрата и сходных соединений. Хамблет, Хансон (Separation and oxidation of cyclohexyl nitrate and related compounds. Hamblet Clement H., Hanson Doyce B.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2750415, 12.06.56

При произ-ве $HOOC(CH_2)_4COOH$ (I) окислением HNO_3 смеси продуктов жидкофазного окисления циклогексана (II) воздухом, в качестве побочного продукта образуется циклогексилнитрат (III), содержащийся в отходящих газах в кол-ве 85—90%. III конденсируют и нагревают с 40—70%-ной HNO_3 при 62—80° в начале р-ции и при 80—110° в последней стадии окисления; получают I. Если необходимо, р-цию промотируют 0,01—5% (считая на металл) соединений Cu, V и (или) Mn. II окисляют воздухом при 142—145° и 7 *ат* до тех пор, пока не окислится 12,5% II. Непрореагировавший II отгоняют с паром, продукт окисления нагревают с 60%-ной HNO_3 в присутствии 0,05% NH_4-ванадата и 0,15% Cu-нитрата сначала при 60°, в конце при 110—115°. Отходящие газы пропускают через холодильник. Из конденсата после экстракции водн. $NaHCO_3$ получают III, т. кип. 95—99°/40 *мм*. 118 *г* III в течение 77 мин. прибавляют при 62—70° и перемешивании к 490 *г* 60%-ной HNO_3 и 0,25 *г* NH_4-ванадата. Нагревание продолжают 1 час при максим. т-ре 90°. Из остатка промыванием водой выделяют 91 *г* I. Аналогично из других циклоалкилнитратов (напр., динитрата циклогександиола, циклогептилнитрата, циклопентилнитрата) получают соответствующие дикарбоновые к-ты. И. Шалавина

18862 П. Синтез мочевины. Комияма, Кисима (尿素合成裝置用金屬材料としてニッケル合金を使用する尿素合成方法. 小見山大輔,木島茂) [住友化學工業株式會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3675, 30.05.55

Мочевину получают обработкой смеси соответствующих газообразных продуктов в отсутствие O_2 в автоклаве из Ni-сплавов. Приведены данные о величинах коррозии различных Ni-сплавов и Pb при синтезе мочевины. С. Петрова

18863 П. Способ получения органических производных гидроксиламина (Verfahren zur Herstellung von organischen Hydroxylaminverbindungen. [Synthese-Chemie G. m. b. H.]). Пат. ФРГ 951933, 8.11.56

Первичные амины, NH_2-группа которых связана с первичным или вторичным атомом C, окисляют H_2O_2 или гидроперекисью амина в присутствии катализатора (К) — водорастворимых солей молибденовой, урановой или вольфрамовой к-ты (I) и в присутствии стабилизаторов, связывающих ионы тяжелых металлов в виде комплексов [преимущественно, соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (II) или аминотриуксусной к-ты со щел. металлами]. Р-цию начинают при т-ре < 12°, лучше при т-ре 0° или ниже; время р-ции 4—8 час., процесс можно проводить непрерывно. Р-р 32 ч. CH_3NH_2 в 300 ч. воды смешивают с 6 ч. Na-соли II, 50 ч. I и 7 ч. Na_2SO_4, охлаждают до —8° и к нему прибавляют по каплям при —3° 100 ч. 34%-ной H_2O_2. С паром отгоняют оставшийся CH_3NH_2 и 13,8 ч. CH_3NHOH. Дистиллат подкисляют конц. HCl и упаривают. После охлаждения получают кристаллич. массу, содержащую $CH_3NHOH \cdot HCl$ (60—65%) и $CH_3NH_2 \cdot HCl$. Смесь 73 ч. $C_4H_9NH_2$ (III), 6 ч. Na соли II, 7 ч. Na_2SO_4 и 75 ч. воды охлаждают до —10°. При внесении 100 ч. 34%-ной H_2O_2 образуется кристаллич. гидроперекись III, т-ра поднимается до 8°. К охлажденной до —8° гидроперекиси III понемногу прибавляют р-р К, который готовят из 3 ч. III, 5 ч. I и 100 ч. воды, т-ра не должна быть выше

—4°. После завершения р-ции смесь перемешивают при этой т-ре еще 3 часа, затем смеси дают нагреться до ~ 20°, конец р-ции определяют по отсутствию H_2O_2. Массу подкисляют 100 ч. конц. HCl и упаривают в вакууме для осаждения неорганич. примесей, которые отфильтровывают. Из фильтрата при высушивании выпадают кристаллы, содержащие ~ 70% $C_4H_9NHOH \cdot HCl$. Р-р 61,4 ч. *н*-$C_3H_7NH_2$ в 300 ч. воды смешивают с 6 ч. Na-соли II, 5 ч. I и 7 ч. Na_2SO_4, охлаждают до —8° и при перемешивании прибавляют по каплям 100 ч. 34%-ной H_2O_2 при т-ре —5°. Перегонкой с паром и экстрагированием дистиллата $CHCl_3$ выделяют 58 ч. масла, содержащего 60% *н*-C_3H_7NHOH. Р-р 107 ч. $C_6H_5CH_2NH_2$ (IV), 6 ч. Na-соли II и 7 ч. Na_2SO_4 в 200 *мл* воды охлаждают до —5°. При внесении 100 ч. 34%-ной H_2O_2 выпадает масло, к которому прибавляют смесь 5 ч. I, 4 ч. IV и 300 ч. воды так, чтобы т-ра не превышала —4°. Р-ция заканчивается через 5 час. Отфильтровывают 100 ч. бензилгидроксиламина (V), содержащего ~ 35% воды, выход чистого V 60%, считая на взятый IV, т-ра плавления безводного V 55°. Смесь 100 ч. циклогексиламина (VI), 3 ч. Na-соли II и 150 ч. воды охлаждают примерно до —5° и при размешивании прибавляют 100 ч. 34%-ной H_2O_2. Кристаллич. гидроперекись VI охлаждают до —5° и к ней постепенно прибавляют смесь 4 ч. VI, 5 ч. I, 7 ч. Na_2SO_4 и 300 ч. воды так, чтобы т-ра не превышала 0°, после прибавления массу перемешивают еще 2 часа при 0°. Кристаллы отфильтровывают и отмывают от VI. Получают 115 ч. кристаллич. массы, содержащей ~60% циклогексилгидроксиламина (выход ~70%), безводн. в-во имеет т. пл. 141°. Р-р 87 ч. *н*-$C_5H_{11}NH_2$ (VII), 6 ч. Na-соли II и 7 ч. Na_2SO_4 в 150 ч. воды охлаждают до —10° и смешивают с 100 ч. 34%-ной H_2O_2 при т-ре не выше —3°. Затем смесь охлаждают до —6° и к ней при перемешивании прибавляют К (смесь 5 ч. I, 4 ч. VII и 100 ч. воды) при т-ре от —6 до —3°. Р-ция заканчивается через 5 час. (отсутствие H_2O_2). *н*-$C_5H_{11}NHOH$ отфильтровывают и отмывают от VII. Получают ~ 25 ч. *н*-$C_5H_{11}NHOH$, содержащего ~ 5% воды, т. пл. 49—52°.

Б. Фабричный

18864 П. Разделение аммиака и триметиламина. **Фон-дер-Хорст** (Verfahren zur Trennung von Ammoniak und Trimethylamin. **Von der Horst Horst-Dietrich**). Пат. ГДР 12432, 6.12.56

Смесь 90% NH_3 и 10% $(CH_3)_3N$ (I), содержащую следы $(CH_3)_2NH$ (II), подвергают распределительной абсорбции в системе двух не смешивающихся друг с другом р-рителей, из которых один растворяет предпочтительно NH_3, а другой I. Фазу, обогащенную I, затем нагревают или обрабатывают HCl с целью извлечения I. Предварительно из этой фазы можно экстрагировать содержащийся там NH_3 подходящим р-рителем, или связать NH_3 хим. путем, напр. действием CH_2O или CO_2. Напр., смесь 90% NH_3 и ~ 10% I диспергируют под давлением в перемешиваемую систему из 3 об. ч. $ClCH_2CH_2Cl$ и 1 об. ч. 20%-ного р-ра NaCl. После насыщения органич. слой обрабатывают одним из упомянутых выше способов. Получаемая смесь оснований имеет состав: 27% NH_3, 5% II, 68% I. Аналогично, применяя различные пары р-рителей, получают следующие результаты: 1 об. ч. $CHCl_3$, 4 об. ч. насыщ. р-ра $CaCl_2$ — 7% NH_3, 8% II, 85% I; 1 об. ч. CH_2Cl_2, 3 об. ч. насыщ. р-ра $CaCl_2$ — 10% NH_3, 90% I; 1 об. ч. $C_6H_5CH_2OH$, 3 об. ч. насыщ. р-ра $CaCl_2$ — 24% NH_3, 5% II, 71% I; 1 об. ч. кетонной фракции изобутилольного синтеза (т. кип. 130—160°), 3 об. ч. насыщ. р-ра $CaCl_2$ — 3,4% NH_3, 8,5% II, 88,1% I. Применяя 1 об. ч. изобутирона, 3 об. ч. насыщ. р-ра $CaCl_2$ и промывая затем органич. слой насыщ р-ром $CaCl_2$ (в объемн. отношении 8 : 1), получают 2,1% NH_3, 7,8% II, 90,1% I. Смесь газов поглощают 1 об. ч. $CHCl_3$ и 3 об. ч. насыщ. р-ра $CaCl_2$. Органич. слой обрабатывают CO_2, осадок отфильтровывают, из фильтрата получают смесь, содержащую 2,3% NH_3, 0,4% II, 97,3% I.

Б. Дяткин

18865 П. Получение аминов из органических галогенидов. **Шаде, Михль** (Verfahren zur Herstellung von Aminen aus organischen Halogeniden. **Schade Hubert, Michl Vincenz**). Пат. ГДР 12818, 28.02.57

Амины получают из органич. галогенидов и NH_3, первичных или вторичных аминов, взятых в избытке; к реакционной смеси прибавляют р-ритель, напр. воду, в кол-ве 0,1—7 об. % от общего веса реагирующих в-в. 350 *л* жидкого NH_3, 15 *л* воды и 126 *кг* $C_6H_5CH_2Cl$ перемешивают в автоклаве, поднимая т-ру до 90°. Через 1 час содержимое автоклава смешивают с 100 *л* 50%-ного NaOH. Избыточный NH_3 отгоняют, остаток экстрагируют органич. р-рителем, напр. $(C_2H_5)_3N$. От верхнего слоя при атмосферном давлении отгоняют р-ритель, фракционированием в вакууме получают 70 *кг* $C_6H_5CH_2NH_2$, в остатке $(C_6H_5CH_2)_2NH$ и $(C_6H_5CH_2)_3N$. Из 250 *кг* смеси алкилхлоридов с 15—17 атомами С (содержание Cl 15—16%), 200 *кг* $(CH_3)_2NH$ и 20 *л* воды при 180—200° получают диметилалкиламин, содержащий 3,8% N. Б. Фабричный

18866 П. Способ получения вторичных диаминов. **Боте, Вундерлих** (Verfahren zur Herstellung sekundärer Diamine. **Bothe Horst, Wunderlich Helmut**). Пат. ГДР 12179, 8.10.56

Диамины общей ф-лы $R_2NCH_2CH_2NHR$, где R — одинаковые или различные алкильные или аралкильные группы, получают действием диалкиламиноалкилхлоридов или их хлоргидратов на первичные амины, в р-рителе или без него, при 30—100°, в открытом сосуде. 147 *г* пиперидиноэтилхлорида прибавляют при 40—60° и перемешивании к 300 *г* бутиламина (I), перемешивают 3 часа, отгоняют I, подщелачивают NaOH, сушат над NaOH и перегоняют. Получают 140 *г* (75%) пиперидиноэтилбутиламина, т. кип. 121—123°/18 *мм*. Аналогично из 140 *г* диэтиламиноэтилхлорида (II) и 320 *г* *изо*-$C_3H_7NH_2$ получают 120 *г* (75%) диэтиламиноэтилизопропиламина, т. кип. 63—67°/15 *мм*. 55 *г* II и 100 *г* бензиламина аналогично дают диэтиламиноэтилбензиламин, т. кип. 158—161°/24 *мм*, выход 70%. К 1 *л* 25%-ного р-ра CH_3NH_2 в метаноле при ~ 20° добавляют 210 *г* II и нагревают при перемешивании до 70° 3 часа. Метанол отгоняют, остаток подщелачивают, сушат над NaOH и перегоняют. Выход диэтиламиноэтилметиламина — 140 *г* (~ 70%), т. кип. 157—159°/760 *мм*. Аналогично из 900 *мг* 33%-ного р-ра $C_2H_5NH_2$ в метаноле и 210 *г* II получают 170 *г* (75%) диэтиламиноэтилэтиламина, т. кип. 170—171°/760 *мм*; из 293 *г* I в 500 *мл* метанола и 270 *г* II получают 241 *г* (70%) диэтиламиноэтилбутиламина, т. кип. 90—94°/15 *мм*. К 290 *г* I в 500 *мл* метанола на холоду при перемешивании постепенно прибавляют 103 *г* хлоргидрата пиперидиноэтилхлорида, затем кипятят 3 часа и обрабатывают как в предыдущих опытах. Выход пиперидиноэтилбутиламина — 132 *г* (72%), т. кип. 113—115°/11 *мм*. Отмечено получение следующих аминов (указана т-ра кипения): пиперидиноэтилметил-, 72—74°/12 *мм*, пиперидиноэтилэтил-, 84—86°/13 *мм*, пиперидиноэтилизопропил-, 92—95°/12 *мм*, пиперидиноэтилбензил-, 171—175°/12 *мм*, диметиламиноэтилбутиламина, 70—72°/18 *мм*.

Б. Дяткин

18867 П. Получение насыщенных алифатических вторичных и третичных β-аминоспиртов. **Хейс, Дрейк** (Method of preparing saturated aliphatic beta-secondary- and tertiary-amino alcohols. **Hayes Kenyon J., Drake Gordon D.**) [The Norwich Pharmacal Co.]. Пат. США 2744141, 1.05.56

Аминоспирты ф-лы $RR^1C(NR^2R^3)CR^4R^5CH_2OH$, где R, R^1, R^2, R^4, R^5 — H или низшие алкилы, R^3 — низший алкил, получают восстановлением соответствующих альдегидов (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (I) в среде *изо*-C_3H_7OH (II). От смеси 11,6 *г* 2,2-диметил-3-диэтиламинопропионового альдегида (т. кип. 118—123°/103—104 *мм*), 15,1 *г* свежеприготовленного неочищ. I в 118 *мл* абс. II в течение 145 мин. отгоняют образующийся ацетон на колонне с электрообогревом и стеклянной насадкой. Оставшуюся реакционную массу упаривают на $^2/_3$ объема при 100 *мм* рт. ст. Остаток встряхивают с 5 объемами холодного 10%-ного NaOH. Масло отделяют, водн. слой экстрагируют эфиром. Масло объединяют с экстрактом, сушат KOH и фракционируют в вакууме. Получают 10 *г* 2,2-диметил-3-диэтиламинопропанола-1, т. кип. 90—90,5°/12 *мм*. Отгонкой ацетона в течение 80 мин. из смеси 15 *г* 2-изопропил-3-диметиламинопропионового альдегида, т. кип. 57—58°/11 *мм*, 22,4 *г* перегнанного I и 115 *г* II получают 10,1 *г* 2-диметиламинометил-3-метилбутанола-1, т. кип. 82—83,5°/14—15 *мм*. Аналогично из 2,2-диметил-3-метиламинопропионового альдегида, т. кип. 48—50,5°/12—13 *мм*, получен 2,2-диметил-3-метиламинопропанол-1, т. кип. 68—90°/9—11 *мм*; выход 27%. И. Шалавина

18868 П. Получение аминокислот. Смейкал, Андреас (Verfahren zur Herstellung von Aminocarbonsäuren. Smeykal Karl, Andreas Friedrich). Пат. ГДР 13061, 20.04.57

Чистые аминокислоты, свободные от солей, получают из их смесей с минер. или карбоновыми к-тами, а также со щелочами или солями минер. к-т, обрабатывая разб. водн. р-ры этих смесей ионообменными смолами (ИС) (напр., поликонденсатами ароматич. оксисоединений с альдегидами или кетонами), содержащими свободные SO_3H или NH_2-группы. 113 ч. ε-капролактама (I) кипятят 5 час. с 200 ч. воды и 60 ч. конц. H_2SO_4. Охлажд. р-р встряхивают с 300 ч. ИС, содержащей NH_2- и NH-группы, предварительно обработанной 10%-ным NaOH и отмытой водой от NaOH. После того как свяжется 55,6% имевшейся H_2SO_4, р-р отфильтровывают, ИС промывают водой и объединенные фильтраты снова встряхивают с 300 ч. свежей ИС до связывания 92,6% H_2SO_4. Эту операцию повторяют. Выпариванием фильтрата, не содержащего H_2SO_4, получают 115 ч. ε-аминокапроновой к-ты (II), выход 88%, т. пл. 198°. Приведены примеры выделения II из смесей, полученных при омылении I щавелевой к-той или NaOH (выход II 81% и 83% соответственно), а также выделения аминокапроновой к-ты из смеси, полученной аммонолизом хлоркапроновой к-ты (выход 85%). Даны пример и схема выделения II из смеси, полученной при гидролизе I H_2SO_4, на лабор. установке непрерывного действия (производительность 50—100 *г* II в 1 час). Б. Фабричный

18869 П. Получение ε-ацетиллизина. Круккенберг (Verfahren zur Herstellung von ε-Acetyl-lysin. Kruckenberg Winfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 954421, 20.12.56

Доп. к пат. ФРГ 945926 (РЖХим, 1957, 58615).

Усовершенствование способа получения ε-ацетиллизина состоит в том, что вместо ε-ацетиламинокапроновой к-ты обрабатывают SO_2Cl_2 (I) ее безводн. Na-соль в присутствии $SOCl_2$ (II). Перемешиваемую смесь 678 *г* ε-капролактама и 850 *мл* 45%-ного р-ра NaOH кипятят 45 мин.; гомог. р-р охлаждают до ~10° и прибавляют к нему 673 *г* $(CH_3CO)_2O$, поддерживая т-ру ~ 10°. Смесь перемешивают еще 30 мин., упаривают в вакууме (максим. т-ра 90°) почти досуха и затем при ~130° досуха. При ~50° прибавляют по каплям 1600 *г* I и 50—100 *г* бесцветного II при т-ре ⩽60°, затем в течение 30 мин. 3 раза прибавляют по ~800 *г* I и 25—50 *г* II, причем т-ра повышается до 65°, нагревают ~ 2 час. при т-ре ⩽70° и отгоняют I в слабом вакууме. Из газов, выделяющихся при р-ции, охлаждением смесью льда и соли выделяют I. Потери I 20—30% от взятого. Выход хлорангидрида α-хлорацетиламинокапроновой к-ты 96—98%. Хлорангидрид омыляют смесью 1500 *г* воды и льда при 0—10° (внешнее охлаждение). Кислый р-р подщелачивают ~1,3 л конц. р-ра NaOH при т-ре < 10° и отсасывают NaCl. Водн. р-р смешивают в автоклаве из стали V_4A с 50%-ным водн. р-ром NH_3 и нагревают 1 час при 95°, давление спускают при 90—95°, причем удаляется большая часть NH_3. Отфильтровывают NaCl, р-р упаривают в вакууме досуха. Выход ε-ацетиллизина, пригодного для подкормки скота, 95%. Л. Алтин

18870 П. Синтез орнитина. Като, Исихара, Канон (オルニチンの合成法. 加藤二郎, 石原 等, 金[illegible]造)[味の素株式會社, Адзи-но мото кабусики кайся]. Японск. пат. 1578, 26.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 116958 (англ.)]

C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na и 50 *мл*, абс. C_2H_5OH) обрабатывают 21,7 *г* $CH_3CONHCH(CO_2C_2H_5)_2$ и 9,5 *г* $NCCH_2CH_2Cl$, смесь кипятят 5—7 час., спирт и NaCl удаляют, остаток кристаллизуют из спирта. Получают 16,7 *г* $NCCH_2CH_2C(NHCOCH_3)(CO_2C_2H_5)_2$ (I), т. пл. 93°. 12,7 *г* I в 50 *мл* спирта восстанавливают в присутствии 4 *г* скелетного Ni в течение 4—5 час. при 70° и 80 *ат.*, катализатор удаляют, смесь разлагают в течение 6 час. конц. HCl, концентрируют в вакууме, остаток экстрагируют 25 *мл* спирта, добавляют в экстракт конц. NH_4OH до pH 3 и получают 6,8 *г* хлоргидрата орнитина, т. пл. 225° (из сп.). Л. Герман

18871 П. Получение Zn-соли этионина. Нортон, Стивенс (Method for the preparation of zinc ethionate. Norton Frederick H., Stevens Donna) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745859, 15.05.56

$[C_2H_5SCH_2CH_2CH(NH_2)COO]_2Zn$ (I), используемую в сельском хозяйстве, получают из неочищ. р-ров этионина (II), образующихся при гидролизе 5-(2-этилмеркаптоэтил)-гидантоина или нитрила II и содержащих ионы NH_4 и CO_3^{2-}. Неочищ. р-р II при pH > 10 нагревают для удаления NH_3, подкисляют до pH < 6, нагревают для удаления CO_2 и добавляют водорастворимую Zn-соль, лучше в эквивалентном кол-ве по отношению к растворенному II (при добавлении Zn-соли в кол-ве, больше эквивалентного, выпадающий осадок I содержит примеси). Осаждение I проводят при pH 6—7 (тогда осадок состоит из чистого I); возможно установление указанного pH до или после прибавления Zn-соли. Водн. р-р неочищ. II, содержащий ~118 *г* II в 1 *л*, полученный щел. гидролизом 5-(2-этилмеркаптоэтил)-гидантоина, кипятят при pH 12 до полного удаления NH_3, прибавляют HCl до pH 3, снова кипятят, добавляют 0,5 моля $ZnCl_2$ на 1 моль растворенного II, осторожным добавлением NaOH доводят р-р до pH 7. Смесь кипятят и фильтруют горячей. Осадок промывают горячей водой до отсутствия в промывных водах Cl^-. Получают 99%-ный I; выход 85%. И. Шалавина

18872 П. Выделение чистой Zn-соли этионина. Нортон (Process for recovering pure zinc ethionate. Norton Frederick H.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745858, 15.05.56

В способе получения Zn-соли этионина (I) (РЖХим, 1958, 18871) во избежание трудностей точного определения этионина (II) в его водн. р-рах для осаждения I используют избыток водорастворимой Zn-соли. Выпавшую в осадок I, загрязненную $Zn(OH)_2$, растворяют в сильной к-те, добавлением NaOH доводят pH до 6—6,2; выпадает чистая I. Осажденную из р-ра II добавлением избытка $ZnCl_2$ и промытую горячей водой I перемешивают при нагревании с 0,4 н. HCl (3 л

к-ты на 1 *кг* неочищ. I); pH < 2. При перемешивании добавляют NaOH до pH 6. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой до отсутствия в промывных водах Cl^- и сушат. Получают 99,4%-ный I с выходом 74,5% от веса неочищ. I. И. Шалавина

18873 П. Получение ε-капролактама. Хага, Саван, Йосида (ε-カプロラクタムの製造方法. 芳賀竹芳, 澤井政信, 吉田實) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8676, 28.12.54

[Chem. Abstrs, 1956, 50, № 13, 9443g (англ.)]

10 ч. $H_2N(CH_2)_5CONH_2$ и 32 ч. C_4H_9OH нагревают 3 часа при 230° в автоклаве, заполненном N_2. Перегонкой продукта выделяют 7 ч. ε-капролактама, т. кип. 126°/6 *мм*, и 2 ч. полимерного капролактама. Б. Ф.

18874 П. Получение ди-(цианпентенокси)-алканов. Лейн, Нидерхаусер (Bis(cyanopentenoxy)alkanes and their preparation. Lane Earl W., Niederhauser Warren D.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2765333, 2.10.56

Соединения общей ф-лы $(N{\equiv}CCH_2CH{=}CHCH_2CH_2O)_2R$ (I), где R — нормальный или разветвленный алкилен с 2—8 атомами C, получают с выходом ~ 100% р-цией соответствующих ди-(галоидпентенокси)-алканов (галоид — Cl или Br) с цианидами Na, K, Li, Cu^{1+} и др. Р-цию проводят в инертном в-ве, которое растворяет хотя бы один реагент (вода, CH_3OH, C_2H_5OH, *н*- и *изо*-C_3H_7OH, $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_2$, $CH_3C{\equiv}N$ или их смеси) при 40—175° (лучше 55—140°) и обычном или повышенном давлении. Время р-ции 1—6 и более часов; конец р-ции определяют титрованием образующегося ионного галоида. По окончании процесса к смеси добавляют не смешивающийся с водой р-ритель (если он не был введен ранее), напр. $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_2$. Р-р, содержащий I, моют к-той (напр. HCl), водой, щелочью (лучше NH_4OH), снова водой, сушат (напр. $MgSO_4$ или Na_2CO_3), отгоняют р-ритель и, если нужно, перегоняют I. К смеси 98,6 ч. безводн. $Cu_2(CN)_2$ и 300 ч. $CH_3C{\equiv}N$ в атмосфере N_2 при 75—85° и перемешивании в течение 3 час. прибавляют 132,5 ч. ди-(хлорпентенокси)-этана, смесь перемешивают 2 часа при 75—85°, затем прибавляют 300 ч. $C_2H_2Cl_2$. Смесь моют разб. (2 : 1) HCl, дважды по 200 ч. воды, 200 ч. конц. NH_4OH и 200 ч. воды. Р-р сушат, фильтруют, отгоняют р-ритель и перегоняют ди-(цианпентенокси)-этан, т. кип. 200—210°/1,7 *мм*. К смеси 3 ч. Cu_2Cl_2, 0,6 ч. Cu-порошка, 0,8 ч. конц. HCl, 1,4 ч. KCl и 400 ч. воды при 80° прибавляют 105 ч. измельченного $CaCO_3$ и 200 ч. воды. При 95—97° в течение 2 час. прибавляют 281 ч. ди-(хлорпентенокси)-пропана и 65 ч. HCN. Смесь 2 часа выдерживают при 92—98° и пропускании CO_2. Массу охлаждают и добавляют 300 ч. $CHCl_3$. Органич. слой моют водой и сушат. Перегонкой получают ди-(цианпентенокси)-пропан, т. кип. 210—216°/2,6 *мм*. Р-цией 147,5 ч. ди-(хлорпентенокси)-бутана и 55 ч. безводн. NaCN в 300 ч. CH_3CN при 78—87° получают ди-(цианпентенокси)-бутан. Получены также ди-(цианпентенокси)-гексан и ди-(циапентенокси)-октан. I являются пестицидами, с дициандиамидом I образуют в-ва, употребляемые как защитные покрытия, особенно для металлов; с тиоспиртами I дают продукты, используемые как добавки к смазочным маслам. И. Шалавина

18875 П. Способ получения изопропенилизоцианата или винилизоцианата. Ивакура (イソプロペニルイソチヤナート又はビニルイソチヤナーの製造法. 岩倉義男) [東京工業大學長, Токо когё дайгакутё]. Японск. пат. 7880, 28.10.55

Изопропенилизоцианат (I) или винилизоцианат (II) получают обработкой метакрилхлорида (III) или акрилхлорида (IV) избытком NaN_3 (V) в среде высококипящего инертного р-рителя, после чего полученный азид разлагают нагреванием. К 24 *г* технич. V в 150 *мл* безводн. анизола при 10—15° приливают по каплям 26 *г* III и размешивают 10—24 часа, затем прибавляют еще 8 *г* V и размешивают 10—24 часа; для разложения азида смесь нагревают 4 часа при 55—60° и перегонкой выделяют I, выход 80%, т. кип. 38°/320 *мм*. К 19,5 *г* V в 100 *мл* безводн. анизола при 10—15° приливают 18 *г* IV и размешивают 10—24 часа, прибавляют еще 14 *г* V и размешивают 10—24 часа, нагревают 2 часа при 45—50° и перегонкой выделяют 6 *г* II, выход 44%, т. кип. 36°/700 *мм*. С. Петрова

18876 П. Синтез тиоэфиров. Ямада, Тибада, Цуруи (チオエーテル類の合成法. 山田俊一, 千畑一郎, 鶴井龍也) [田邊製薬株式會社, Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 8266, 15.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 19, 13994 (англ.)]

3,1 *г* $CH_2{=}CHCHO$ в 3 *мл* спирта и 0,3 *г* амберлита IRA 400, активированного NaOH, обрабатывают по каплям при 0° 4,1 *г* C_2H_5SH в 3 *мл* спирта, оставляют на 2 часа при 15°, фильтруют, фильтрат перегоняют и получают 4 *г* $C_2H_5SCH_2CH_2CHO$, т. кип. 63—65°/11 *мм*. Аналогично получены следующие $RSCH_2CH_2CHO$ (приведены R и т-ра кипения): $C_6H_5CH_2$, 142—143°/6 *мм*; CH_3, 54—58°/11 *мм*; C_3H_7, 75°/6,5 *мм*. Л. Герман

18877 П. Получение нитрилов меркаптокислот. Уэрди (Process for preparing marcaptoalkyl cyanides. Wordie John D.) [The Texas Co.]. Пат. США 2748155, 29.05.56

H_2S вводят в р-цию с нитрилом α,β-непредельной к-ты, содержащим 3—13 атомов C, напр. акрилонитрилом (I) или нитрилом алкадиенкарбоновой к-ты, имеющим CN-группу у одной из двойных связей, напр. $CH_2{=}CH(CH_2)_2CH{=}CHCN$ или $C_3H_7(CH{=}CH)_2CN$, в отсутствие катализатора при т-ре < 75° (лучше 10—50°) и давл. ~ 7—35 *ати* (лучше ~ 14—28 *ат*) в течение ⩽ 5 час. 530 *г* H_2S нагнетают при 19° во вращающийся автоклав из нержавеющей стали до давл. ~ 14 *ати* и в течение 1 часа под давлением N_2 вводят 212 *г* I. Т-ру поднимают до 36°; устанавливается давл. ~ 18,5 *ати*. Смесь перемешивают 3,5 часа, избыток H_2S выпускают, содержимое автоклава экстрагируют эфиром и добавляют к охлажд. р-ру 160 *г* NaOH в 2 *л* воды. Смесь разбавляют эфиром, причем образуются 3 слоя: нижний (щел.), средний, содержащий $S(CH_2CH_2CN)_2$, и верхний, эфирный, содержащий непрореагировавший I и $S(CH_2CH_2CN)_2$. Нижний слой подкисляют HCl и экстрагируют эфиром, экстракт промывают р-ром $NaHCO_3$ до нейтр. р-ции, высушивают и перегоняют. Получают 132 *г* 2-меркаптопропионитрила, т. кип. 36—43°/0,45 *мм*. Л. Герман

18878 П. Способ получения ацетальдегиддисульфокислоты. Зейферт, Грюндель, Шпис, Хедер (Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyddisulfonsäure. Seifert Hans, Gründel Hans-Joachim, Spies Leonhard, Häder Heinrich) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 12371, 22.11.56

Ацетальдегиддисульфокислоту (I) получают из ацетилена и олеума по р-ции $HC{\equiv}CH + SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow OHCCH(SO_3H)_2$; реагенты вводят при т-ре ⩽50° противотоком в сосуд, наполненный насадкой с большой поверхностью. Напр. в башню высотой 1500 *мм* и диам. 110 *мм* на ½ часть заполненную кольцами Рашига (диам. 35 *мм*), постепенно вводят 7 *кг* 65%-ного олеума и одновременно снизу дают ток C_2H_2 (~50 *л/час*), причем образующуюся смесь возвращают в цикл. Регулированием тока C_2H_2 и охлаждением башни т-ру поддерживают 40—45° (в конце р-ции 60°). Через 8 час. р-цию прерывают и получают 6,5 *кг* продукта с 67,5%-ным содержанием I, который можно непосредственно использо-

вать для конденсации с фенолом и формальдегидом с целью получения ионообменных смол. Б. Дяткин

18879 П. Производство диалкилфосфитов. Гилберт, Отто (Production of dialkyl hydrogen phosphites. Gilbert Everett E., Otto Julian A.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2745862, 15.05.56

Диалкилфосфиты получают р-цией диалкилсульфатов с фосфитами щел. металлов в присутствии органич. оснований, при 30—200° (лучше 70—160°). Этим способом из $(CH_3)_2SO_4$ (I) и Na_2HPO_3 (II) в присутствии C_5H_5N синтезируют $(CH_3)_2HPO_3$ (III). К суспензии 63 *г* III в 139 *г* I при перемешивании в течение 3 мин. прибавляют по каплям 8 *г* C_5H_5N; т-ра возрастает с 30 до 50°. Массу нагревают до 85°, при этой т-ре начинается увеличение осадка, сопровождающееся быстрым подъемом т-ры до 160°; р-р гомогенизируется. Время р-ции ~ 30 мин. Р-р постепенно охлаждают; при 85° начинает выпадать осадок. При 65° в течение 10 мин. при перемешивании добавляют 110 *мл* CH_3OH. Перемешиваемую массу охлаждают до 10° и фильтруют. Осадок промывают 100 *мл* холодного CH_3OH. Из фильтрата, объединенного с промывной жидкостью, отгоняют CH_3OH при небольшом разрежении (по мере упаривания отделяют осадок), остаток перегоняют при 55—69°/10 *мм*, получают 36 *г* смеси, состоящей из 33 *г* III (т. кип. 55—58°) и 3 *г* I (т. кип. 69—75°); выход III 60%. Если проводят р-цию 63 *г* II и 76 *г* I в присутствии 8 *г* C_5H_5N при 145—155° в течение 15 час. получают 23 *г* достаточно чистого III. И. Шалавина

18880 П. Непрерывный способ производства олефинов дегидратацией спиртов. Эшар (Procédé continu de fabrication d'oléfines par déshydratation des alcools. Eschard François) [Institut Français de Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1111546, 1.03.56

Спирты кипятят с H_2SO_4 или H_3PO_4 (I) в среде полярных р-рителей — фенолов, ароматич. нитропроизводных, эфиров и др. Во избежание взаимодействия к-т с олефином (II) конц-ия II в реакционной смеси должна быть возможно ниже. Необходимо избегать возврата II с флегмой, для чего применяют избыток спирта и р-рителя, с которыми II уносится из реактора; после освобождения от II и воды спирт и р-ритель рециркулируют. Указанные р-рители значительно повышают скорость р-ции и снижают расход к-т [200 *г* I дегидратации 1000 *г* циклогексанола (III) за 3 часа против 25 *г* I за ~4 часа в присутствии C_6H_5OH (IV)]. В смесь из 0,255 моля I, 1 моля II и 2,5 моля III, нагретую до кипения (165°), непрерывно вводят 3,15 моля/час III, сохраняя постоянным объем реакционной смеси. Получают 3,1 моля/час циклогексена (выход 98,5%). Приведены примеры дегидратации III с помощью H_2SO_4 + IV (выход 95%), I + + $C_6H_5NO_2$ (выход 98%), I + $C_6H_5OC_6H_5$ (выход 98%) и дегидратации первичного и вторичного октанолов с помощью I + IV (выход 96,2 и 98% соответственно). Я. Кантор

18881 П. Отделение гексахлорциклопентадиена от примесей. Клейман (Method of removing hexachlorocyclopentadiene from impurities. Kleiman Morton) [Velsicol Chemical Corp.]. Пат. США 2752297, 26.06.56

Способ выделения чистого гексахлорциклопентадиена (I) из продукта хлорирования циклопентадиена, позволяющий избежать фракционирования на высокоэффективных колоннах, состоит в нагревании продукта р-ции до 125—250° (лучше 150—185°) при давлении, необходимом для того, чтобы продукт оставался в жидкой фазе, в течение времени от 0,5 мин. до 75 час. (лучше 5 мин.— 1 час.), после чего перегонкой в вакууме при 1—10 *мм* рт. ст. отделяют I от высококипящих примесей, представляющих собой вязкое высокохлорированное масло, которое может быть использовано как огнезащитное средство, пластификатор, предохранительная пропитка и др. К 2300 *мл* щел. водн. р-ра NaClO, содержащего 1,262 моля ClO^- и 0,248 моля OH^-, при ~ 25° и перемешивании прибавляют 33 *г* циклопентадиена. Перемешивание продолжают ~20 мин.— до тех пор, пока результаты йодометрич. титрования гипохлорита в периодически берущихся из реакционной массы пробах не будут постоянными. Органич. слой отделяют, сушат $MgSO_4$ и фильтруют. При нагревании 100 ч. продукта до 175° в течение 10 мин. и перегонке в вакууме получают 50,9 ч. I и 49,1 ч. остатка. Если продукт предварительно не нагревают, а подвергают разгонке на высокоэффективной колонне, то при 0,7 *мм* рт. ст. получают 32,6 ч. в-ва, т. кип. 30—60°, 43,8 ч. I, т. кип. 61—62°, и 18,0 ч. остатка (потери 5,6 ч.). И. Шалавина

18882 П. Способ хлорирования кетонов или вторичных спиртов, нерастворимых или малорастворимых в воде. Фридерих, Хенкель (Verfahren zur Chlorierung von nicht oder nur wenig wasserlöslichen Ketonen oder sekundären Alkoholen der aliphatischen oder cycloaliphatischen Reihe. Friederich Herbert, Henkel Erich) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954694, 20.12.56

Указанные кетоны или спирты алифатич., циклоалифатич. и жирноароматич. ряда хлорируют непрерывным способом пропусканием Cl_2 через водн. эмульсию в-ва; побочные р-ции при этом подавляются. Эмульсию из 1000 *г* циклогексанона (I), 5000 *г* воды и 50 *г* эмульгатора (из 1 моля касторового масла и 40 молей окиси этилена) нагревают до 45°. В течение 1 часа пропускают 1100 *г* эмульсии и 100 *г* Cl_2 через вертикальную трубу (длина 2 *м*, диам. 40 *мм*). Вытекающую смесь нагревают до 90° и обрабатывают активным углем. Кислотный слой извлекают CH_2Cl_2 и пропускают через колонку с анионообменником для разрушения эмульсии. Экстракт присоединяют к органич. слою и перегоняют. Получают 359 *г* I, 788 *г* 2-хлорциклогексанона (II), т. кип. 82—92°/12 *мм*, и 79 *г* высококипящих в-в. В водн. слое, возвращаемом в процесс, содержится еще 114 *г* I, 85 *г* II и 14 *г* высококипящих в-в, которые можно извлечь после нейтр-ции длительной экстракцией. Конверсия I 64%, выход II 91%. Хлорированием циклогексанола аналогично получают I, т. кип. 88—100°/18 *мм*, выход 76%. Хлорирование ди-*н*-пропилкетона Cl_2 производят при 63—69° в присутствии полиоксиэтилированной канифоли (эмульгатор), получают 3-хлоргептанон-4, т. кип. 70—80°/21 *мм*, выход 82,5%, конверсия 55%. Хлорированием октанола-2 в водн. эмульсии с октадецилбензолсульфонатом при 63—67° получают монохлороктанон-2, т. кип. 89—102°/20 *мм*, выход 72%, конверсия октанола 95%. К. Склобовский

18883 П. Разделение циклооктандиола-1,2 и циклооктандиола-1,4. Мёлль, Шлихтинг (Verfahren zur Trennung von Cyclooctandiol-(1,2) und Cyclooctandiol-(1,4). Moell Hans, Schlichting Otto) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 963511, 9.05.57

Смесь циклооктандиола-1,2 (I) и циклооктандиола-1,4 (II) экстрагируют эфиром, который может содержать 5—7,5% воды, при этом в р-р переходит только I. 200 ч. сиропообразной смеси I и II, полученной р-цией циклооктена с HCOOH, извлекают безводн. эфиром при т-ре ~20° до появления в сиропообразной массе кристаллов. Смесь оставляют на холоду, кристаллы отсасывают и промывают холодным эфи-

ром. Получают 61 ч. II, т. пл. 85—87° (из этилацетата). Эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 135 ч. I, т. кип. 160—172°/1,5 *мм*. При аналогичной обработке 140 ч. смеси, содержащей 50% I и 50% II, 100 ч. безводн. эфира, получают 70 ч. I и 68 ч. II. Приведены данные о растворимости I и II в различных р-рителях (на холоду и при нагревании).

Б. Фабричный

18884 П. Получение оксиэндометиленгексагидробензола и (или) ди-(эндометиленгексагидрофенилового) эфира. Бродкорб (Verfahren zur Herstellung von Oxyendomethylenhexahydrobenzol und bzw. oder Di-(endomethylenhexahydrophenyl)-äther durch Anlagerung von Wasser an Endomethylentetrahydrobenzol. Brodkorb Fritz) [Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G.]. Пат. ФРГ 955501, 3.01.57

К эндометилентетрагидробензолу (I) присоединяют воду в присутствии разб. H_2SO_4. Способ характеризуется тем, что присоединение производят при т-ре выше т-ры кипения I (94—120°, лучше ~105°) в закрытом сосуде, время р-ции 30—120 мин. В освинцованном автоклаве нагревают 1500 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 150 *г* I до 150° и энергично перемешивают 1 час. Смесь охлаждают, перегонкой органич. слоя получают ~19% неизмененного I, 72,5% оксиэндометиленгексагидробензола, т. кип. 180—183°, и 2,4% ди-(эндометиленгексагидрофенилового) эфира (II), т. кип. 260—270°. Если р-цию ведут с 25%-ной H_2SO_4 240 мин. при 125°, то получают 4,6% неизмененного I, 50% оксисоединения и 45% II. Продукты пригодны как пластификаторы.

Б. Фабричный

18885 П. Полигалоидсодержащие α-замещенные алкиленянтарные кислоты и их ангидриды. Робичек, Бин (Poly-halogen-containing alpha substituted alkylenic succinic acids and anhydrides. Robitschek Paul, Bean Claude Thomas, Jr) [Hooker Electro chemical Co.]. Пат. США 2752361, 26.06.56

Из гексахлорциклопентадиена (I) и α-замещ. алкиленянтарных к-т ф-лы HOOCCH$_2$C(=CHR)COOH, где R — заместитель, и их ангидридов диеновым синтезом получают новые галоидсодержащие поликарбоновые к-ты ф-лы II и их ангидриды. Р-цию проводят при т-ре > 100° (лучше 150—250°) и 1 *ата*, возможно в присутствии высококипящего р-рителя. Р-р 900 *г* I, 336 *г* итаконового ангидрида и 0,336 *г* гидрохинона в 300 *мл* *o*-ClC$_6$H$_4$Cl кипятят ~ 24 часа при т-ре ~195°. Р-ритель и избыток I отгоняют в вакууме, остаток

Cl—C=, CCl, CCl$_2$, CCl, Cl—C, R, COOH, CH$_2$COOH — II

экстрагируют C_6H_5Cl для отделения полимеров. Экстракт нагревают с 10 *г* активного угля, фильтруют при 115—190°. После охлаждения фильтрата до ~20° выпадает ангидрид 1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-5-гептен-2-карбокси-2-уксусной к-ты (III), т. пл. 131—134,6° (после двух кристаллизаций из лед. CH_3COOH и двух кристаллизаций из C_6H_5Cl). Аналогично из I и аконитовой к-ты получена 1,4,5,6,7,7-гексахлор-3-карбоксибицикло-(2,2,1)-5-гептен-2-карбокси-2-уксусная к-та. II и их ангидриды можно применять в произ-ве фармацевтич. препаратов, пластификаторов, инсектицидов, а также неплавких и нерастворимых смол. К 30,2 ч. этиленгликоля и 22,4 ч. диэтиленгликоля при перемешивании в инертной атмосфере и нагревании до т-ры ~ 100° прибавляют 108 ч. III и 17,4 ч. малеинового ангидрида. Смесь нагревают 16 час. при 160°. Образуется твердая хрупкая смола, 100 ч. которой с 30 ч. стирола и 0,03 ч. гидрохинона дают вязкий р-р, превращающийся в присутствии 1% перекиси бензоила в твердую, прочную смолу, негорючую на воздухе.

И. Шалавина

18886 П. Получение оксимов. Рейлли (Preparation of oximes. Reilly Edward L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2749358, 5.06.56

Окисью азота действуют на в-ва, содержащие активную CH$_2$-группу (кетоны, нитрилы, β-кето- и β-галоидкислоты и их эфиры, $CH_2(COOH)_2$ или арилуксусные к-ты и их производные), при 50—150° и 7—28 *ат* в присутствии галогенидов, цианидов или сульфидов Fe, Cu, Mn, Cr, Co, Ni, Sn, или их комплексов с солями пиридиния и нитрозила. Р-цию проводят в среде р-рителя, напр. воде, NH_4OH, спиртах, смеси спиртов с водой; лучше применять C_5H_5N, $(C_2H_5)_3N$ и $(CH_3)_3N$. Время р-ции 1—3 часа. В автоклав с 20 ч. $CH_3COC_2H_5$ (I), 50 ч. C_5H_5N и 2 ч. $CuCl_2$ при 24° нагнетают NO до 13,6 *ат*, смесь нагревают до начала р-ции (максим. т-ра 104°, давл. 15,7 *ат*). После прекращения поглощения NO автоклав охлаждают, смесь фильтруют и обрабатывают избытком 10%-ного NaOH для образования Na-соли оксима, р-р экстрагируют эфиром для удаления I (7,5 ч.) и р-рителя, подкисляют и извлекают эфиром 5,6 ч. диацетилмонооксима (II) (конверсия I 20%; выход II 32%). Из смеси 20 ч. I, 100 объемн. ч. $(CH_3)_2NH$ и 2 ч. MnS под давлением NO 10,5 *ат* (максим. т-ра 118°; когда давление NO спадает, его доводят до прежнего значения добавлением NO) получают 8 ч. II (конверсия I 30%; выход II 40%). Аналогично получают оксимы ацетона, *изо*-$C_4H_9COC_2H_5$, метилциклогексилкетона, $CH_3COCH_2C_6H_5$, циклогексанона, ацетилацетона и $CH_3COC_6H_5$. Выделение оксиминоацетофенона следует вести осторожно, так как он легко разлагается с образованием C_6H_5COOH. В автоклав с 20 ч. фенилацетонитрила, 50 объемн. ч. $(CH_3)_3N$ и 2 ч. MnS нагнетают NO до 14 *ат*. Смесь нагревают до начала р-ции (максим. т-ра 104°, давл. 15,7 *ат*). Указанной обработкой получают 0,5 ч. исходного в-ва и 24,5 ч. α-оксиминофенилацетонитрила (конверсия 98%; выход 99%). Аналогично получены оксимы из этилцианацетата, нитрофенилацетонитрила и нитрила малоновой к-ты. Можно употреблять NO, разб. N_2 или парами воды, или использовать газовую смесь, полученную окислением NH_3, из которой удалены все окислы N, кроме NO. Процесс можно вести непрерывно, если в указанных условиях пропускать над катализатором NO и в-ва с активной CH$_2$-группой (пропускают или смесь реагентов или реагенты направляют противотоком). Непрореагировавшую NO после очистки возвращают в р-цию.

И. Шалавина

18887 П. Получение циклооктаноноксима или его хлоргидрата. Реппе, Ридль, Шик (Verfahren zur Herstellung von Cyclooktanonoxim bzw. dessen Hydrochlorid. Reppe Walter, Riedl Hans—Joachim, Schickh Otto) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 962432, 25.04.57

Циклооктан при т-ре от 20 до —15° вводят в р-цию с NOCl (I) при облучении актиничным светом в присутствии разбавителя (CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6), полученный хлоргидрат циклооктаноноксима (II) обрабатывают щел. в-вом для получения свободного оксима. В цилиндрич. сосуд (длина 21 *см*, диам. 9,5 *см*), снабженный нижним краном и мешалкой, помещают кварцевый или стеклянный холодильник, в который вводят Hg-лампу. В реакционное пространство помещают 1 *л* циклооктана, растворяют в нем 15 *г* I и облучают смесь 3 часа при перемешивании и охлаждении до 15°. Вскоре выпадает кристаллич. II. Кристаллы периодич. счищают с холодильника, отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 32 *г* II, выход 79%, считая на взятый I. При нейтр-ции водн. р-ра II NaOH получают цикло-

октаноноксим, выход $\sim$100%, т. пл. 42°. В случае непрерывного отделения II фильтрованием через стеклянный фильтр выход II составляет 81%, считая на I. Б. Фабричный

18888 П. Получение фенолятов щелочных металлов. Окада, Йосидзава (アルカリ金属アマルガムに依る石炭酸類のアルカリ金属塩の製造法. 岡田辰三, 吉澤四郎) [富士 製鉄株式會社, Фудзи сэйтэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 7883, 28.10.55

Фенольное масло (ФМ) тщательно смешивают с водой и амальгамой щел. металла, остаток ФМ отделяют от водн. р-ра фенолята. 1 *кг* ФМ, содержащего $\sim$15% фенолов, смешивают с 380 *г* воды, при сильном перемешивании вводят 32 *кг* 0,1%-ной амальгамы Na (происходит выделение H_2), по окончании р-ции отделяют Hg и разделяют $\sim$850 *г* верхнего слоя, содержащего ФМ, от 540 *г* 33%-ного р-ра Na-фенолята, выход $\sim$98%. С. Петрова

18889 П. Получение алкилфенолов. Ояма, Мацунами, Китано, Мацуо (アルキルフエノール類製造法. 大山剛吉, 松波泰造, 北野孝一, 松尾滋雄) [宇部興產株式會社, Убэ косан кабусики кайся] Японск. пат. 3676, 30.05.55

C_6H_5OH (I) или его гомологи нагревают с олефинами (т. кип. 0—160°) в присутствии 5—10% H_2SO_4 или органич. сульфокислоты и выделяют алкилфенолы фракционированием. В колонну (диам. 3 *см*, высота 100 *см*), заполненную на высоту 70 *см* обрезками стеклянных трубок и обогреваемую до 150±2°, вводят 94 *г* неочищ. I и 5 *мл* 98%-ной H_2SO_4 и противотоком к ним 210 *г* легкой фракции каменноугольной смолы [т. кип. 40—70°, йодное число (ИЧ) 130, содержание олефинов (ОЛ) 40%], которую нагревают кипятильником. Из головной части колонны выделяют непрореагировавшую часть легкой фракции (ИЧ 27, ОЛ 9%). К остатку прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, отгоняют непрореагировавший I и получают 125 *г* моноалкилфенола (т. кип. 120—160°/20 *мм*, d^{12} 0,972, n^{12} 1,517, средний мол. в. 179, гидроксильное число 319) и 9 *г* диалкилфенола (т. кип. 160—180°/20 *мм*), общий выход 70%. В колонну (диам. 5 *см*, высота 200 *см*), заполненную на высоту 150 *см* фарфоровыми кольцами и обогреваемую при 140°, вводят 500 *мл/час* крезола (II) с 5% 98%-ной H_2SO_4 и противотоком 1000 *мл/час* легкой фракции каменноугольной смолы (т. кип. 60—140°, ОЛ 30%). В течение 20 час. вводят 10 *л* II и 20 *л* легкой фракции, из которой не входит в р-цию 15,1 *л* (ОЛ 5%). Реакционную жидкость нейтрализуют содой и перегонкой выделяют 5,4 *л* II и 7,8 *л* моноалкилкрезола (т. кип. 120—170°/10 *мм*), выход 81% (на олефины) и 85% (на II). С. Петрова

18890 П. Выделение 2,4,5-трихлорфенола из продуктов щелочного гидролиза 1,2,4,5-тетрахлорбензола. Дженни, Николайсен (Process for the recovery of pure 2,4,5-trichlorophenol from products of the alkaline hydrolysis of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene. Jenney Theodore M., Nicholaisen, Bernard H.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2748174, 29.05.56

2,4,5-трихлорфенол (I) выделяют ступенчатой нейтр-цией щел. гидролизата HCl или H_2SO_4. Прибавляют такое кол-во к-ты, чтобы нейтрализовать избыточную щелочь и выделить свободные фенолы из части присутствующих фенолятов (от 1 до 50%), отделяют фенолы от водн. слоя (общая конц-ия фенолов и фенолятов должна быть $\leqslant$10%), прибавляют к водн. слою к-ту в кол-ве, необходимом для выделения фенолов из 25—95% фенолятов, отделяют органич. слой от водного и последний нейтрализуют. При 1-й и 3-й нейтр-циях получают загрязненные трихлорфенолы при 2-й нейтр-ции получают чистый I. При большом кол-ве примесей употребляют больше к-ты в 1-й и меньше во 2-й нейтр-ции. Процесс проводят при 20—80°. Для увеличения выхода чистого I можно до указанной обработки из щел. р-ра отгонять с паром нерастворимые в щелочи примеси. При обработке паром продукта, выделенного после 2-й нейтр-ции, улучшается его цвет. Неочищ. I, т. пл. 60—62°, полученный подкислением продукта щел. гидролиза 1,2,4,5-$Cl_4C_6H_2$ и содержащий 97% I, 1% 2,3,6-$Cl_3C_6H_2OH$, 1% 2,4,5-трихлоранизола и другие примеси, подщелачивают до pH 10. Перегонкой с паром удаляют примеси, добавляют $^1/_3$ водн. HCl, требующийся для нейтр-ции избытка щелочи и всех фенолятов, добавляют воду и разделяют фазы. Фенольный слой промывают водой и продувают паром, получают 99%-ный I, т. пл. 64—65°. К водн. р-ру и промывным водам добавляют нужное кол-во HCl. Отделяют 100%-ный I, т. пл. 65—65,5°. Полной нейтр-цией оставшегося р-ра получают 98%-ный I. Если при первом подкислении добавлять 10% HCl, требующейся для полной нейтр-ции, при 2-ом — 80% и при 3-ем — 10%, то получают, соответственно, продукты, содержащие 67%, 99,5% и 98% I. К 250 ч. неочищ. I добавляют р-р 50 ч. NaOH в 250 ч. воды, затем прибавляют 24,8 ч. 37%-ной HCl и потом 2000 ч. воды. Отфильтрованные фенолы промывают водой и получают 16 ч. неочищ. I. К промывным водам и фильтрату прибавляют 100 ч. 37%-ной HCl, отделяют 212,9 ч. I, из которого после промывания и обработки паром выделяют 165,6 ч. чистого I. Нейтр-цией оставшегося фильтрата и промывных вод 27,2 ч. 37%-ной HCl выделяют 3,2 ч. неочищ. I. Приведена технологич. схема. И. Шалавина

18891 П. Разделение изомерных нитрофенолятов. Мелуччи (Separation of isomeric nitrophenates. Melucci Benedict F.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2743301, 24.04.56

о-Нитрофеноляты и *п*-нитрофеноляты щел. металлов, в частности Na, разделяют добавлением к их водн. р-ру NaOH и NaCl в таком кол-ве, чтобы конц-ия их была 7—12% (предпочтительно 10,5% NaOH и 9,5% NaCl). Выпавший Na-*п*-нитрофенолят (I) промывают 20%-ным NaOH и высушивают. К маточному р-ру добавляют хлорид щел. металла в таком кол-ве, чтобы его конц-ия в р-ре была $\sim$25%. Суспензию центрифугируют, получая Na-*о*-нитрофенолят (II). В р-р, содержащий 204 *кг* I, 109,5 *кг* II, 993 *кг* воды и 13,6 *кг* примесей, добавляют 156 *кг* NaCl и 172 *кг* NaOH, смесь нагревают до 50° и выдерживают $\sim$5 мин. (пока отделенный от кристаллов р-р не перестанет давать качеств. пробу на I). I отфильтровывают и промывают 20%-ным NaOH. К маточному р-ру добавляют 204 *кг* NaCl и отделяют II, содержащий немного I. *о*- и *п*-Нитрофеноляты являются полупродуктами, напр. I применяют для синтеза O,O-диалкил-O-*п*-нитрофениловых эфиров тиофосфорной к-ты (инсектициды), II используют для консервирования кожи. Л. Герман

18892 П. Способ получения 4,6-динитро-*о*-крезола. Фрикке, Кальтофен (Verfahren zur Herstellung von 4,6-Dinitro-*o*-kresol. Fricke Gerhard, Kaltofen Rolf), Пат. ГДР 12398, 26.11.56

о-Крезол нитруют 60%-ной HNO_3 в CCl_4 при $\leqslant$55°, предпочтительно 45—50°, затем охлаждают до 15° и отфильтровывают 4,6-динитро-2-крезол (I). Фильтрат разделяется на два слоя, из которых нижний (в основном CCl_4) может быть использован в последующих загрузках. Выход 98—99%-ного I составляет 70—80%. Напр., в эмалированный сосуд емк. 100 *л* помещают 24 *кг* CCl_4 и 46 *кг* 60%-ной HNO_3. При перемешивании и охлаждении (т-ра смеси 47—50°) в течение 1,5 час. добавляют р-р 15 *кг* *о*-крезола в

76 *кг* CCl_4. По окончании прибавления перемешивают 1 час, охлаждают до 15° и отфильтровывают 98%-ный I, т. пл. 85—86°. Б. Дяткин

18893 П. Способ получения изосафролгликоля. **Хирао** (イソサフロールグリコールの製造方法. 平尾一郎), [小野薬品工業株式會社, Оно якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5381, 26.08.54

Гликоль ф-лы I получают окислением изосафрола H_2O_2. К смеси 90 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 320 *г* 80%-ной

$$CH_2O_2C_6H_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}CH_3,$$

HCOOH при 15—20° при перемешивании постепенно приливают 81 *г* изосафрола, размешивают несколько часов при 15—20°, отгоняют воду и HCOOH, остаток извлекают эфиром, промывают р-ром соды, сушат и перегонкой выделяют 50 *г* I, выход 57,2%, т. кип. 150—153°/7 *мм*. С. Петрова

18894 П. Получение ароматических оксиальдегидов (Procédé de production d'oxyaldéhydes aromatiques) [Farbenfabrieken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1111183, 23.02.56

Ароматические альдегиды, содержащие галоиды, сульфо- или нитрогруппы, гидролизуют в среде водн. окиси, гидроокиси, карбоната или бикарбоната щел. или щел.-зем. металла, NH_4OH или этилендиамина при 150—300°, предпочтительно 220—280°, в отсутствие или в присутствии катализатора (Cu, Co, Ni, их окисей и солей, присутствие которых иногда препятствует изменению непрореагировавшего исходного в-ва), смачивающих, эмульгирующих и солюбилизирующих в-в, применяемых в тех случаях, когда исходное в-во плохо растворимо в водн. среде. Гидролиз протекает быстро, и реакционная смесь должна быть быстро удалена из зоны высоких т-р. Получают очень чистые оксиальдегиды, свободные от побочных продуктов. Процесс может быть периодич. или непрерывным; в последнем случае удаляемая из реакционной зоны смесь должна непрерывно заменяться соответствующим кол-вом компонентов р-ции. В 700 вес. ч. 6%-ного р-ра Na_2CO_3 инжектируют при 250° *о*-ClC_6H_4CHO (I) в виде 270 вес. ч. 15%-ного водн. эмульсии, полученной энергичным перемешиванием смеси 84 вес. ч. воды, 15 вес. ч. I и 1 вес. ч. Na-соли гексадекансульфамидоуксусной к-ты ($C_{16}H_{33}SO_2NHCH_2COONa$). Гидролиз завершается после 5-минутной выдержки. Непрореагировавший I отдувают паром и возвращают на стадию гидролиза, остаточный р-р подкисляют H_2SO_4, отгоняют с паром свободный *о*-HOC_6H_4CHO (II) и перегоняют его; выход ~100%. С таким же выходом получают II из *о*-BrC_6H_4CHO. Аналогично получают *м*- и *n*-оксибензальдегиды, которые экстрагируют из р-ра эфиром и перекристаллизовывают из воды. Описано также получение: I из Na-соли бензальдегидо-*о*-сульфокислоты (периодич. и непрерывным путем) и из *о*-нитробензальдегида; 4-хлорсалицилового альдегида, т. пл. 49° (оксим, т. пл. 138—140°, азометины с этилендиамином и анилином, т. пл. 201—202° и 111—115° соответственно); 2-хлор-4-оксибензальдегида, т. пл. 144—145° (семикарбазон, т. пл. 204—205°, азометин с анилином, т. пл. 224—225°); 2,4-диоксибензальдегида, т. пл. 134°; резорцилового альдегида, т. пл. 133—134°; *n*-диэтиламино-(т. пл. 65—67°) и *n*-диметиламиносалицилового альдегида, т. пл. 77—78°. Я. Кантор

18895 П. Производство фталевого ангидрида. **Тэдзука, Симпо** (無水フタール酸製造用原料ガスの供給方法. 手塚潔, 新保卓) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7870, 29.11.54

Расплавленный нафталин (I) испаряют инжектированием горячим воздухом. В трубе (диам. 1,2 *см*, длина 100 *см*) инжектируют введением 383 *л/мин* воздуха, нагретого до 300°, 70 *мл/мин*. I, расплавленного и нагретого до ~100° (конечная т-ра смеси 180°). Полученную смесь газов направляют в циклон, в котором при окружной скорости 120 *м/сек* отделяют неиспарившийся I со средним диаметром частиц 38,6 μ. Очищ. газы направляют в произ-во фталевого ангидрида. Длительность испарения I 0,0475 сек. Приведена схема аппаратуры. С. Петрова

18896 П. Очистка терефталевой кислоты. **Йоккуш, Фукс** (Sätt att rena tereftalsyra. Jockusch H., Fuchs O.) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Шведск. пат. 157530, 15.01.57

Терефталевую к-ту (I), содержащую примесь толуиловой к-ты (II), кристаллизуют из диметилформамида (III), из маточного р-ра выделяют дополнительное кол-во чистой I прибавлением смешивающегося с III в-ва, осаждающего I [низшие спирты, кетоны, сложные эфиры, ароматич. углеводороды (УВ), галоидированные УВ, возможно в смеси с алифатич. УВ]. 56 ч. 93%-ной I растворяют в 286 ч. кипящего III. Охлаждением выделяют 33,5 ч. I с кислотным числом (КЧ) 674—675. Добавлением к фильтрату CH_3OH выделяют 10,5 ч. I с тем же КЧ. Остаток к-т, содержащих II, выделяют отгонкой р-рителей или добавлением воды. 50 ч. смеси, содержащей 90% I и 10% II (КЧ 679), растворяют в 250 ч. кипящего III. Охлаждением до 5° выделяют 29,5 ч. I. К фильтрату добавляют 250 объемн. ч. CCl_4, выпадает 9,5 ч. I (КЧ 674—675), выход очищ. I 87%, 15 ч. 90%-ной I растворяют при 150° в 85 ч. III. Охлаждением до 20° выделяют 7,1 ч. 100%-ной I с КЧ 675. К фильтрату прибавляют 50%-ную (по объему) смесь петр. эфира и C_6H_6, при этом выпадает 6,6 ч. 97%-ной I с КЧ 668. Б. Фабричный

18897 П. Очистка терефталевой кислоты. **Фрёзе, Рёйтер, Тришман, Веннер** (Verfahren zur Reinigung von Terephthalsäure. Froese Waltraut, Reuter Lothar, Trieschmann Hans-Georg, Wenner Cotthilf) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 956680, 24.01.57

Неочищенную терефталевую к-ту (I), полученную окислением *n*-дизамещ. бензолов HNO_3, нагревают до начала сублимации I или немного слабее (~250° при обычном давлении), процесс можно вести при остаточном давл. 20—100 *мм* рт. ст. (т-ра зависит от давления). При этом удаляются летучие примеси. 1000 ч. технич. I (содержание N 0,8%), полученной окислением 99,5%-ного *n*-диизопропилбензола HNO_3 под давлением, перемешивают 3 часа при 250° и давл. 40 *мм* рт. ст. Полученная I содержит 0,25% N и пригодна для любых целей. Б. Фабричный

18898 П. Устройство для непрерывного нитрования. **Ватараи, Тэрахата, Такахаси** (連續硝化裝置. 渡會正三,寺畑時夫,高橋義雄) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 116, 11.01.54

Приведены схема и описание устройства для непрерывного нитрования органич. в-в. Над нитратором установлена колонка, в головной части которой поддерживается т-ра 68°. 44,4 *кг/час* 63%-ной HNO_3 вводят в реакционное пространство нитратора при 120—140°, одновременно в колонну вводят 36 *кг/час* C_6H_6, образовавшаяся и введенная с HNO_3 вода отгоняется в колонке в виде азеотрона с C_6H_6, отгон конденсируют и водн. слой отделяют от C_6H_6, который возвращают в верхнюю часть колонны. Ежечасно получают 55,76 *кг* 97%-ного $C_6H_5NO_2$ (I), 1,625 *кг* C_6H_6 и 0,0945 *кг* HNO_3. Полученный I при ~140° обрабатывают водяным паром для удаления C_6H_6 и HNO_3.

Отгон содержит 1,625 *кг/час* C_6H_6, 0,0945 *кг/час* HNO_3, 0,61 *кг/час* I и 3 *кг/час* воды; в результате обработки получают 53,39 *кг/час* 100%-ного I. С. Петрова

18899 П. Получение ароматических аминов. Томас (Preparation of aromatic amines. Thomas Charles L.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2749297, 2749298, 5.06.56

0,1—20 молей ароматич. углеводорода, имеющего $\leqslant 5$ алкильных заместителей, лучше $\leqslant 4$ алкилов [C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5C_2H_5$, *н*- и *изо*-$C_3H_7C_6H_5$, *о*-, *м*- и *п*-ксилол, 1,2,3- и 1,2,4-$(CH_3)_3C_6H_3$, 1,2-$(C_2H_5)_2C_6H_4$, 1,2-$(CH_3)(C_2H_5)C_6H_4$, *н*-$C_4H_9C_6H_5$], вводят в р-цию с одним молем NH_3 при облучении светом с длиной волны 1000—5000 А. При облучении УФ-светом реагенты должны быть в газообразном состоянии. Возможно облучение реактора двумя источниками УФ-света с разной длиной волны (один — для диссоциации NH_3, другой — для диссоциации углеводорода) или раздельное облучение реагентов с последующим их смешением. Этим способом получены анилин и смеси изомерных толуидинов и ксилидинов (пат. 2749297). Тот же процесс проводят в тихом электрич. разряде, не вызывающем деструкции в-в (коронном или кистевом, но не дуговом или искровом), образуемом переменным током (50 *гц* — 10 000 *кгц*) напряжением 500—30000 *в*; процесс желательно проводить в озонаторе, где электроды разделены изолятором, мешающим образованию электрич. дуги. Разряд лучше осуществлять в газообразной смеси углеводорода и NH_3, но можно проводить процесс в жидкой фазе. Давление можно менять в пределах от 5 *мм* рт. ст. до 7 *ат* (подбирают такое давление, при котором разряд наиболее действенен). Начальная т-ра вводимых в разряд реагентов 10—200°; время их нахождения в разряде 0,01 сек.— 1 мин. Газообразную смесь C_6H_6 и NH_3 (их молярное отношение 2 : 1) при 90° и обычном давлении пропускают через тихий разряд, H_2 и непрореагировавший NH_3 удаляются из вытекающей реакционной массы, из которой выделяют анилин и C_6H_6, возвращаемый в процесс. Из толуола получена смесь толуидинов, из ксилола — смесь ксилидинов (пат. 2749298). И. Шалавина

18900 П. Непрерывный способ получения хлоргидрата анилина. Накадзима, Йосидзава (鹽酸アニリンの連續製造法. 中島茂彌, 吉澤忠德) [株式會社大和川染工所, Кабусики кайся ямато сэндзэн кодзё]. Японск. пат. 1594, 26.03.54

В среднюю часть колонны вводят 98%-ный $C_6H_5NH_2$ и HCl (уд. в. 21° Bé) со скоростью по 1 *л/мин*. Из нижней части колонны удаляют конц. р-р $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$. В течение 5 час. получают 600 *л* р-ра $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, выход 100%. Приведены схема и описание технологич. процесса. С. Петрова

18901 П. Получение бензидинов. Йосимура, Кобаяси, Аояма, Ямасаки (ベンチヂン類の製造法. 吉村昌光, 小林正二, 靑山康雄[山先頼美) [山先頼美, Ямасаки Йорими]. Японск. пат. 4276, 15.07.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 4223d (англ.)]

10 ч. 2-$CH_3OC_6H_4N(O)=NC_6H_4OCH_3$-2 в 100 ч. CH_3OH смешивают с 800 ч. 0,4%-ной амальгамы Al и 1 ч. угля при 5—10°. Смесь обрабатывают по каплям 180 ч. 10%-ной HCl, нагревают до 40°, Hg удаляют, хлоргидрат нейтрализуют щелочью и получают 8,2 ч. *о*-дианизидина. Аналогично 10 ч. 2-$CH_3C_6H_4N(O)=NC_6H_4$-CH_3-2 переводят в 9,5 ч. [3,4-$CH_3(H_2N)C_6H_3]_2$; 8 ч. 2-$ClC_6H_4N(O)=NC_6H_4Cl$-2 дают 6,5 ч. [3,4-$Cl(H_2N)C_6H_3]_2$; 22 ч. 2-$HO_3SC_6H_4N(O)=NC_6H_4SO_3H$-2 дают 28 ч. [3,4-$HO_3S(H_2N)C_6H_3]_2$. Л. Герман

18902 П. Получение нитрила 3,4-диметилбензойной кислоты. Тэракава, Оути, Дзэно (3.4. ヂメチル安息香酸ニトリルの製造法. 寺川敏治, 大内肇, 禪野久直) [藤澤藥品工業株式會社, Фудзисава якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1579, 26.03.54

Нитрил 3,4-диметилбензойной к-ты (I) получают р-цией 1,2-диметил-4-бромбензола (II) с $Cu_2(CN)_2$ (III) при т-ре кипения II в присутствии I или других высококипящих нитрилов. 36 *г* II и 22 *г* III нагревают 4—9 час. с обратным холодильником при т-ре ~ 210°, затем перемешивают 3 часа при 240—250°; после охлаждения экстрагируют 80 *мл* теплого толуола. Перегонкой в вакууме, выделяют 20—22 *г* I, т. кип. 135°/23 *мм*, т. пл. 60—62°. К 30 *г* II прибавляют 19 *г* III и 10 *г* I, нагревают до 210°; через 30—40 мин. т-ру поднимают до 240—250°. Смесь нагревают при этой т-ре 2 часа; после охлаждения экстрагируют толуолом. Перегонкой выделяют 17—20 *г* I, т. кип. 123°/20 *мм*. К 30 *г* II прибавляют 19 *г* III и 5 *г* α-нафтонитрила, нагревают 2,5 часа при 240—250°, экстрагируют C_6H_6, перегоняют в вакууме, получают 17 *г* I, т. кип. 121°/18 *мм*. В. Каратаев

18903 П. Способ получения сульфо-(N-алкил)-антраниловых кислот и их производных. Шрум (Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-anthranilsäuresulfonsäuren und Abkömmlingen dieser Sulfonsäuren. Schrum Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 951214, 25.10.56

Указанные к-ты и их производные получают нагреванием соответствующих сульфо-2-галоидбензойных к-т, взятых в виде солей по СООН-группе с первичными алифатич. или циклоалифатич. аминами, имеющими NH_2-группу у вторичного атома С, в присутствии Cu или ее солей. 2750 *г* безводн. *изо*-$C_3H_7NH_2$ и 455 *г* сухой 99%-ной Na-соли 5-сульфо-2-хлорбензойной к-ты нагревают 20 час. с 3 *г* Cu_2Cl_2 до 115—117°, добавляют 335 *г* 46%-ного р-ра NaOH и отгоняют амин, затем фильтруют, охлаждают до 20° и добавляют HCl и NaCl. Получают 5-сульфо-2-изопропиламинобензойную к-ту, выход ~ 85%. 1-карбокси-2-хлор-5-бензолсульфохлорид конденсируют с метилтаурином и разлагают продукт р-ции HCl и NaCl. Получают моно-Na-соль метилтаурида 1-карбокси-2-хлор-5-бензолсульфокислоты (I). 3850 *г* безводн. *изо*-$C_3H_7NH_2$, 1290 *г* безводн. 85%-ной I (примесь — NaCl) и 6 *г* Cu_2Cl_2 нагревают в автоклаве 20 час. до 120—122°, затем разлагают смесь водой и льдом, добавляют 600 *г* 45%-ного р-ра NaOH и отгоняют амин. Р-р фильтруют, охлаждают и получают 1-карбокси-2-изопропиламино-5-бензолсульфометилтаурид (выход ~ 75%). Аналогично из I и безводн. циклогексиламина получают 1-карбокси-2-циклогексаламино-5-бензолсульфометилтаурид, выход 80%. Указанные в-ва применяют в качестве стабилизаторов диазоаминосоединений. Б. Дяткин

18904 П. Получение изоамилового эфира α-[N-(β-диэтиламиноэтил)-амино]-фенилуксусной кислоты. Тэсигавара (α-[N-(-ヂエチルアミノエチル)]—アミノフエニル酢酸イソアミルエステルの製造法. 勅使川原鐵). Японск. пат. 6276, 7.09.55

Изоамиловый эфир α-[N-(β-диэтиламиноэтил)-амино]-фенилуксусной к-ты (I; к-та-II) получают кипячением бензальдегидциангидрина (III) вместе с N,N-диэтилэтилендиамином (IV) в C_6H_6, толуоле или другом ароматич. углеводороде, нитрил гидролизуют обработкой HCl, H_2SO_4, NaOH или KOH до II, после чего этерифицируют II *изо*-$C_5H_{11}OH$ в присутствии конц. HCl, конц. H_2SO_4 или HCl-газа. Смесь 5 *г* III, 4,4 *г* IV и 12 *мл* C_6H_6 кипятят 5—6 час., удаляя воду, охлаждают, выделяют разб. HCl, обрабатывают активным углем при нагревании и нейтрализуют NaOH, извлекают эфиром, экстракт сушат над KOH, отгоняют эфир. Остаток обрабатывают 10 *мл* конц. HCl и оставляют на 16 час., затем разбавляют равным кол-вом воды, кипятят 3 часа и упаривают в вакууме досуха. К остатку II прибавляют 3 *г* *изо*-$C_5H_{11}OH$, про-

пускают 1—2 часа при кипении сухой HCl, охлаждают, подщелачивают NaOH и извлекают эфиром, экстракт сушат KOH и перегонкой выделяют 6 *г* I, выход 50%, т. кип. 170—174°/2 *мм*; дибромгидрат I, т. пл. 158—160°. С. Петрова

18905 П. Получение хлорсиланов. Гордон (Method of preparing chlorosilanes. Gordon Arthur F.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2755295, 17.07.56

При произв-ве фенилхлорсиланов р-цией C_6H_6 с H-содержащими силанами, напр. $SiHCl_3$ или CH_3SiHCl_2, получают 5—10% остатка, состоящего в основном из сложных силанов, где атомы Si связаны фениленовыми радикалами, по крайней мере часть валентностей Si насыщена атомами Cl, а остальные валентности насыщены C_6H_5-группами. Патентуется способ превращения этого остатка в $C_6H_5SiCl_3$ (I) действием HCl-газа при 100—450° и повышенном давлении. 120,8 ч. остатка от р-ции C_6H_6 с $SiHCl_3$ в присутствии BCl_3 нагревают 12,5 час. с 17,6 ч. HCl до 175° (давл. 5,6—7,0 *ат*). C_6H_6 отгоняют, масло перегоняют, т. кип. 175°/25 *мм*. 28,1% дистиллята составляет I. 600 ч. того же остатка разбавляют 100 ч. C_6H_6, помещают в автоклав емк. 2,4 *л* и нагнетают HCl до 35 *ат*. Нагревают 16 час. и в трех различных опытах в зависимости от т-ры получают следующие результаты (т-ра, выход I в % от веса исходного в-ва): 149—157, 30,9; 247—265, 17,6; 343—360, 24,5 I применяют для приготовления полифенилсилоксановых смол. Б. Дяткин

18906 П. Получение 2-оксинафталин-3-карбоновой кислоты. Мила-Мальяфре, Паскуальвила, Пельисер-Льимона, Рек (Verfahren zur Herstellung von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure. Mila-Mallafré Agustin, Pascualvila José, Pellicer-Llimona José, Raeck Max) [Fabricación Nacional de Colorantes y Explosivos, Soc. An.]. Пат. ФРГ 955599, 3.01.57

Сухую смесь β-нафтола (I) и избыток K_2CO_3 обрабатывают CO_2 в автоклаве (A) с мешалкой или во вращающемся A при 230—280° и 50—250 *ат*. 144 ч. I смешивают с 276 ч. безводн. K_2CO_3 и помещают в A из нержавеющей стали. В A нагнетают CO_2 при т-ре ~20° до 50—100 *ат* и нагревают 6—8 час. при 230—280°. После охлаждения содержимое A растворяют и перерабатывают обычным путем. Получают 154 ч. очень чистой 2-оксинафталин-3-карбоновой к-ты и 17 ч. обратного I. Б. Фабричный

18907 П. Получение 1-амино-4-оксиантрахинона. Бансё (1-アミノ-4-オキシアントラキノンの製造法·番匠吉衛) [工業技術院長, Когё гидзюцу интё]. Японск. пат. 5237, 21.08.54

242 *г* лейкохинизарина, полученного восстановлением хинизарина $Na_2S_2O_4$ в щел. р-ре, 60 *г* мочевины, 200 *г* C_4H_9OH и 40 *г* лед. CH_3COOH нагревают 20 час. при 100—110°, р-рители отгоняют с паром. Получают 24,2 *г* 1-амино-1-оксиантрахинона в виде зеленых кристаллов с металлич. блеском, т. пл. 212°. Приведены еще 5 примеров с применением других р-рителей. В. Каратаев

18908 П. Получение гетероциклических хинонов. Кёниг (Verfahren zur Herstellung eines heterocyclischen Chinons. König Hans-Bodo) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955510, 3.01.57

1,4-Диокситиоксантон окисляют до 1,4-тиоксантохинона (I) к-тами, содержащими галоид и кислород (преимущественно $HBrO_3$), или их солями. К перемешиваемой смеси 3,2 *г* 1,4-диокситиоксантона и 80 ч. лед. CH_3COOH при т-ре ~20° прибавляют по каплям р-р 2 *г* $KBrO_3$ в 30 *мл* воды, затем перемешивают 3 мин. при т-ре ~20° и охлаждают ледяной водой. Через 10 мин. осадок отсасывают, промывают водой и высушивают. Получают 1,6 *г* I, из маточного р-ра разбавлением водой выделяют еще 1,1 *г* I. После кристаллизации из C_6H_6 I имеет т. пл. 237° (разл.), в конц. H_2SO_4 растворяется с желтой окраской. I является полупродуктом для синтеза красителей, лекарственных в-в и средств для борьбы с вредителями. Б. Фабричный

18909 П. Получение 2-пропилпиридина и 3-(пиридил-2)-пентана. Шнейдер (Verfahren zur Herstellung von 2-Propylpyridin (Conyrin) und 3-(Pyridyl-2)-pentan. Schneider Fritz). Пат. ГДР 12914, 23.03.57

2-Пропилпиридин (I) (конирин) и 3-(пиридил-2)-пентан (II) получают р-цией 2-пиколина (III) с этиленом в присутствии катализатора (напр., Na). 1000 *г* III и 50 *г* Na помещают в качающийся автоклав емк. 5 *л* из нержавеющей стали, туда же нагнетают этилен до давл. 60 *ати*. При нагревании до 120—130° давление, сначала возрастающее до 90 *ати*, через 3 часа падает до 15 *ати*. После обычной обработки смесь фракционируют в вакууме. Получают 14% III, т. кип. 30—32°/14 *мм*, 23% I, т. кип. 60—61°/14 *мм* и 61% II, т. кип. 76—77°/14 *мм*. 100 *г* I гидрируют в присутствии скелетного Ni, получают 2-пропилпиперидин (кониин), т. кип. 168—172°/760 *мм*, выход ~100%. Гидрированием II получают с выходом ~100% 3-(пиперидил-2)-пентан, т. кип. 202—204°/760 *мм*. I служит для синтеза алкалоида кониина и получения средств для борьбы с вредителями. Б. Фабричный

18910 П. Получение эфиров изоникотиновой кислоты. Бейли, Голлахер, Мак-Ламор (Preparation of isonicotinic acid esters. Bayley Abraham, Gollaher Mèrton G., McLamore William M.) [Chas, Pfizer & Co., Inc.] Пат. США 2745838, 15.05.56

Гидрогенолизом 1 моля низшего алкилового эфира 2,6-дигалоидпиридин-4-карбоновой к-ты (I) в присутствии 1,5% Pd (от веса I) и 2 молей негидролизующего основания [*н*-$C_5H_{11}NH_2$, *н*-$C_7H_{15}NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$ (II), C_5H_5N, морфолина, NH_3, $(C_2H_5)_2NC_6H_5$, плавленного CH_3COONa, CH_3ONa] при 50—60° и давлении H_2 1—2,8 *ат* (т-ра и давление могут быть выше или ниже указанных) получают низшие алкиловые эфиры изоникотиновой к-ты (III, к-та), используемые для синтеза гидразида III, являющегося противотуберкулезным средством. I образуется при этерификации продукта галоидирования цитразиновой к-ты. Гидрогенолиз I проводят в среде C_6H_{14}, C_6H_6, толуола, ксилола или CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_6H_5CH_2OH$; при использовании спирта лучше употреблять тот, которым этерифицирована I. Катализатором служит Pd/C; может употребляться нанесенная на C $Pd(OH)_2$ которая восстанавливается при гидрогенолизе. Время р-ции 1—3 часа; р-цию заканчивают, когда прореагирует ~ 2 молей H_2 с 1 молем I. В автоклав со смесью 20,6 *г* метилового эфира 2,6-дихлорпиридин-4-карбоновой к-ты, 20,2 *г* II, 5 *г* 5%-ного Pd/C и 200 *мл* CH_3OH вводят H_2 под давл. 2,8 *ат* и встряхивают 1 час при 50—60°. Давление падает до 1,8 *ат* (расход 2 молей H_2 на 1 моль эфира). Катализатор отфильтровывают, из фильтрата удаляют CH_3OH в вакууме, добавляют воду, продукт экстрагируют $CHCl_3$. Перегонкой получают 11,5 *г* метилового эфира III; выход 83,7%. При проведении этой р-ции в течение 45 мин. с 1—2 *г* катализатора выход продукта 81%. Встряхиванием в течение 3 час. при т-ре ~60° смеси 20,6 *г* метилового эфира 2,6-дихлорпиридин-4-карбоновой к-ты, 30,3, *г* II, 1 *г* 5%-ного Pd/C и 100 *мл* C_6H_6 под давлением H_2 2,8 *ат*, удалением C_6H_6 и перегонкой остатка получают 12,2 *г* метилового эфира III; выход 89%. И. Шалавина

18911 П. Способ производства фенилпиридилкарбинолов. Сайлак (Process of making phenylpyridyl-

carbinols. Cislak Francis E.) [Reilly Tar & Chemical Corp]. Пат. США 2748141, 29.05.56

Фенил-2- и фенил-4-пиридилкарбинолы ф-лы $R'C_5H_3$-$NCR(OH)C_6H_4X$, где R — низший алкил, фенил или бензил, R'—H или низший алкил, X—H или галоид, являющиеся исходными в-вами для синтеза антигистаминных препаратов, получают окислением соответствующих 2-фенил- и 4-фенилпиридилметанов смесью H_2O_2 и CH_3COOH при т-ре ~75°, удалением воды и CH_3COOH, нагреванием продукта с $(CH_3CO)_2O$ и выделением фенилпиридилкарбинола. К нагретому до ~75° р-ру 169 ч. 2-бензилпиридина в 180 ч. лед. CH_3COOH добавляют в течение 4 час. при ~75° маленькими порциями 210 ч. 27,5%-ной H_2O_2, после чего р-р выдерживают при повышенной т-ре 16—20 час. К нагретому до 95° р-ру прибавляют 18 ч. параформальдегида для разрушения непрореагировавшей H_2O_2. Основную часть воды и CH_3COOH отгоняют при 30—75 *мм* рт. ст. (до т-ры в жидкости 95—100°). Остаток в течение ~ 2 час. при 95—100° добавляют к 600 ч. $(CH_3CO)_2O$ и выдерживают р-р 2 часа при 95—100°. $(CH_3CO)_2O$ отгоняют в вакууме. К остатку добавляют 750 ч. 10%-ного NaOH и кипятят 4—6 час. Смесь охлаждают и экстрагируют 350 ч. C_6H_6. После удаления C_6H_6 получают фенил-2-пиридилкарбинол, т. пл. 68,5—70°. После перекристаллизации из C_6H_6, т. пл. 72,5°; выход 75—90%. Аналогично из 2-*n*-хлорбензилпиридина получают *n*-хлорфенил-2-пиридилкарбинол, т. пл. 80°; из 4-бензилпиридина — фенил-4-пиридилкарбинол. Дифенил-4-пиридилметан и фенилметил-4-пиридилметан окисляют 50%-ной H_2O_2 в присутствии CH_3COOH до дифенил-4-пиридилкарбинола и фенилметил-4-пиридикарбинола соответственно.

И. Шалавина

18912 П. Очистка меламина. Тэсима, Кавамура, Ямага, Йокояма (メラミン精製法.手島達郎,川村實,山賀武彦,横山忠夫) [日本カーバイド工業株式會社, Нихон кабайдо когйо кабусики кайся]. Японск. пат. 9328, 21.12.55

Меламин (I) нагревают под давлением при ~ 100—175° с <9%-ной HCl, насыщ. р-р I фильтруют горячим, фильтрат нейтрализуют и охлаждают. 10 ч. 90%-ного I нагревают 5 мин. при 120° под давлением со 100 ч. 2,6%-ной HCl, р-р фильтруют горячим, фильтрат охлаждают, прибавляют 4,8 ч. KOH, охлаждают до 20°, осадок отфильтровывают, промывают водой до удаления K-ионов и сушат при 100—110°, получают 7,3 ч. 99,5%-ного I, выход 81%. Аналогично из 32,3 ч. 93%-ного I и 100 ч. 4%-ной HCl (20 мин., 137°, нейтр-ция 64 ч. 10%-ного KOH) получают 26,1 ч. 99%-ного I, выход 87%; из 43 ч. 93%-ного I, 100 ч. 6%-ной HCl, (20 мин., ~ 145°, нейтр-ция 66 ч. 10%-ного KOH, перемешивание 1 час) получают 34,9 ч. 99%-ного I, выход 87,3%. Приведены данные о растворимости I в воде и 3—8%-ной HCl при 0°—180.

С. Петрова

18913 П. Очистка меламина. Гамильтон, Маллисон (Melamine purification. Hamilton Richard W., Mallison William C.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2734059, 7.02.56

Кашицу неочищ. меламина (I) в насыщ. водн. р-ре I, содержащую 1—15% (лучше 7—10%) твердой фазы, подвергают классификации в циклоне (Ц), после этого сверху собирают мелкие частицы, содержащие в основном чистый I, а снизу крупные частицы, содержащие в основном загрязнения; мелкие частицы промывают щелочью, сушат на воздухе и выделяют чистый I; крупные частички размельчают до 1 μ и менее и подвергают повторной классификации в Ц. Для предотвращения засорения Ц перед загрузкой следует просеивать неочищ. I или кашицу с тем, чтобы удалить частицы размером > 6 *мм*. Выгодней отрегулировать Ц так, чтобы сверху получались частицы, все еще содержащие небольшие кол-ва загрязнений, так как эти загрязнения легко удаляются при промывке щелочью, причем получают 99,8—100%-ный I. Крупные частицы, выгружаемые снизу, содержат, кроме аммелина, аммелида, мелона, мелама, мочевины, акклюдированного NH_3 и других загрязнений значительные кол-ва I. Из 0,298 *г* неочищ. I, содержащего 85,6% I, 8,8% мочевины и 5,6% других загрязнений и 3500 *г* насыщ. водн. р-ра I, содержащего 0,5% I, готовят кашицу, содержащую 7,9% твердой фазы, подают эту кашицу под давлением ~ 2 ат в Ц (76,2 *мм*, вихревой диам. 15,9 *мм*, высота гребня 8 *мм*, угол начального конуса 20°), снимают сверху кашицу (~ 3480 *г*), из которой после высушивания получают 250,4 *г* твердой фазы, содержащей 97,2% I и 2,8% примесей, которую промывают горячим 0,5%-ным р-ром щелочи, сушат на воздухе, получают 99,9%-ный I, из нижней части циклона получают 47,6 *г* частиц с диам. 6,35—12,7 *мм*, которые высушивают, измельчают в шаровой мельнице до диам. 0,5 μ, суспендируют в 583,3 *г* насыщ. водн. р-ра I, образуется кашица, содержащая 7,8% твердой фазы, которую классифицируют как описано выше, получают сверху 39,9 *г* твердой фазы, содержащей 96,8% I и 3,2% примесей, которую промывают горячим 5%-ным р-ром щелочи, сушат, получают 99,5%-ный I. Кашицу неочищ. I в насыщ. водн. р-ре I, содержащую 8,2% твердой фазы, классифицируют в другом Ц, получают I, содержащий 2,25% примесей, который промыванием теплым р-ром щелочи превращают в 100%-ный I.

Г. Швехгеймер

18914 П. Получения четвертичных аммониевых оснований. Фудзии, Ватанабэ (第4報アンモニウム化合物の製造法.藤井郁一,渡邊博恭) [田邊製薬株式會社 Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 8680, 28.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 13, 9453в (англ.)]

17,1 ч. 1-метил-4-(2-диэтиламиноэтил)-пиперазина в 100 ч. абс. спирта нагревают 1 час. при 40° с р-ром 26 ч. C_2H_5Br в 30 об. ч. спирта, кипятят, охлаждают и фильтруют, осадок промывают разб. спиртом. Получают 31,2 ч. дибромэтилата 1-метил-4-(2-диметиламиноэтил)-пиперазина, т. пл. 282° (с разл. из сп.).

Л. Герман

18915 П. Получение производных 3-(β-цианэтил)-тиотиазолона. Йосида, Окасима (3位にβ-チアノエチル基を有するチオチアゾロン誘導體の製造法. 吉田茂,岡島樂太郎) [三共株式會社, Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 9327, 21.12.55

Соединения общей ф-лы $NCCH_2CH_2NCSSC(CH_2CH_2OR)=CCH_3$ (R—H или алкил) получают р-цией β-аминопропионитрила с CS_2 и γ-ацето-γ-галоидпропиловым спиртом или его сложным эфиром общей ф-лы $CH_3COCH(X)CH_2CH_2OR$ (X — галоид) и последующей циклизацией образующегося дитиокарбамида общей ф-лы $NCCH_2CH_2NHCSSCH(COCH_3)CH_2CH_2OR$. К р-ру 21 *г* β-аминопропионитрила в 90 *мл* спирта при 20° и перемешивании приливают 54 *г* γ-ацето-γ-хлорпропилацетата и 24 *мл* 24%-ного NH_4OH, затем 22,5 *г* CS_2 в 100 *мл* спирта в течение ~2 час. и размешивают 3 часа при ~ 40°, отфильтровывают NH_4Cl и упаривают на водяной бане досуха, остаток извлекают абс. спиртом, из экстракта выделяют 19,5 *г* (65%) 3-(β-цианэтил)-4-метил-5-(β-ацетоксиэтил)-тиотиазолона-2, иглы, т. пл. 79—79,5° из которого получают 3-(β-цианэтил)-4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиотиазолон-2, т. пл. 78—78,5°.

С. Петрова

См. также: Синтез-газ, очистка 19214. Углеводороды, синтез 19355. Виниловые эфиры двуосновных к-т 17815. Малеиновый ангидрид, синтез 17820. Нитроацетон, превращения 17881. Амины, метилирование 17825.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

18916. **Азокрасители и их полупродукты. XIII. Синтез хлорантинового прочного красного 6BL. XIV. Синтезы красителей ряда хлорантинового прочного красного 6BL. Ниси, Такаги, Абэ** (アゾ染料および中間體に關する研究. 第13報 クロランチン. ファストレッド6BLの合成について. 第14報. クロランチン. ファストレッド. 西鉄之輔, 高木邦彥, 安部行太), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 9, 649—652 (японск.)

Часть XII см. РЖХим, 1957, 52409. С. Петрова

18917. **Фторсодержащие красители и их промежуточные продукты. IV. Синтезы фтор- и трифторметилзамещенных малахитового зеленого и их свойства. Инукаи, Маки, Уэда** (フッ素含有染料および中間體に關する研究. 第4報. フルオルおよびトリフルオルメチル置換マラカイトグリーンの合成および性質. 犬飼鑑, 牧保夫, 植田昭男), 名古屋工業技術試驗所報告, Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst. Nagoya, 1956, **5**, № 4, 187—191, 21 (японск.; рез. англ.)

Малахитовый зеленый (I) обладает ярким оттенком и высокой красящей силой, его недостатком является низкая светопрочность. Для улучшения светопрочности синтезированы 3-фтор- и 3-трифторметил-аналоги I конденсацией *о*-, *м*- или *п*-FC_6H_4CHO с диметиланилином (II) или конденсацией *о*-, *м*- или *п*-$BrC_6H_4CF_3$ с кетоном Михлера (III). Исследованы окраска, красящая сила и светопрочность, а также зависимость между строением и спектрами поглощения полученных красителей. В результате 3-трифторметил-аналог I оказался идентичным по оттенку с I и превосходящим его по светопрочности. Приведены кривые поглощения 3-трифторметил- и 3-фтор-аналогов I в области 380—700 *мμ*. 53,5 *г* *м*-толуидина в 95 *мл* конц. HCl при 0—5° диазотируют 38 *г* $NaNO_2$, прибавляют HBF_4 (из 91 *г* 44,6%-ной HF и 32 *г* H_3BO_4), соль диазония отфильтровывают, промывают водой, сушат в эксикаторе и разлагают при нагревании на масляной бане, продукт промывают разб. р-ром щелочи и водой, сушат и перегонкой выделяют 28,8 *г* *м*-$FC_6H_4CH_3$, выход 52,3%, т. кип. 115—116°. Аналогично получают *о*-$FC_6H_4CH_3$, выход 41%, т. кип. 115—116°, и *п*-$FC_6H_4CH_3$, выход 58,4%, т. кип. 116—117°. 55 *г* *м*-$FC_6H_4CH_3$ на кипу хлорируют Cl_2 при облучении дневным светом до *м*-$FC_6H_4CHCl_2$, охлаждают, прибавляют 200 *мл* конц. H_2SO_4 и обрабатывают при 20° до окончания отщепления HCl, выливают в ледяную воду и полученное масло извлекают эфиром, экстракт промывают и перегонкой выделяют 34,5 *г* *м*-FC_6H_4CHO, выход 55,6%, т. кип. 76—78°/26 *мм*. Аналогично получают *о*-FC_6H_4CHO, выход 54,8%, т. кип. 77—79°/36 *мм*, и *п*-FC_6H_4CHO, выход 50,5%, т. кип. 95—101°/73 *мм*. 16,1 *г* *п*-$H_2NC_6H_4CF_3$ в 27 *г* конц. HCl и 90 *мл* воды диазотируют при 10—15° насыщ. водн. р-ром 11,1 *г* $NaNO_2$, диазораствор по каплям приливают к р-ру Cu_2Br_2 (из 6,3 *г* $CuSO_4$, 2 *г* Cu-порошка, 15,6 *г* NaBr, 3 *г* конц. H_2SO_4 и 100 *мл* воды) и отгоняют водяным паром, отделяют масляный слой, промывают H_2SO_4 и водой, сушат и перегонкой выделяют 14,4 *г* *п*-$BrC_6H_4CF_3$, выход 64,5%, т. кип. 156—159°. К 30 *г* $C_6H_5CF_3$ прибавляют 0,5 *г* Fe-порошка в качестве катализатора и при 60—70° в течение 4,5 час. прибавляют 35,2 *г* Br_2, выливают в воду, прибавляют Na_2SO_3 для уничтожения остатка Br_2 и отгоняют водяным паром, масло отделяют, промывают и перегонкой выделяют 20,3 *г* *м*-$BrC_6H_4CF_3$ выход 44%, т. кип. 152—154°, и 5 *г* непрореагировавшего $C_6H_5CF_3$. К 120 *мл* абс. эфира прибавляют 17,7 *г* хлористого *н*-бутила и 3,8 *г* Li, размешивают при 40° до растворения Li, охлаждают, получают р-р *н*-бутил-Li, к которому прибавляют 30 *г* $C_6H_5CF_3$ и кипятят 8 час., образуется *о*-$LiC_6H_4CF_3$ и *н*-бутан; при 40—45° в токе N_2 вводят 25,4 *г* Br_2, по окончании р-ции выливают в воду, масло отделяют, промывают р-ром NaOH и водой и отгоняют с водяным паром, отделяют масло и перегонкой выделяют 11,6 *г* *о*-$BrC_6H_4CF_3$, выход 25,5%, т. кип. 167—169°. 30 *г* *п*-FC_6H_4CHO, 65 *г* II и 30 *г* безводн. $ZnCl_2$ нагревают 4 часа на водяной бане, избыток II отгоняют водяным паром, водн. остаток охлаждают и выделяют 34 *г* лейкосоединения *п*-F-аналога I, призмы, т. пл. 101—103°. 32 *г* этого лейкосоединения растворяют в смеси 35,5 *г* 19%-ной HCl, 2300 *мл* воды и 288 *г* 40%-ной CH_3COOH, охлаждают до 5° и прибавляют пасту из 23 *г* PbO_2 и 20 *мл* воды, через 5 мин. прибавляют р-р 29 *г* Na_2SO_4 в 160 *мл* воды, отфильтровывают $PbSO_4$, подщелачиванием разлагают соль красителя, извлекают C_6H_6, отфильтровывают нерастворимый остаток, отгоняют C_6H_6, остаток обрабатывают горячим водн. р-ром рассчитанного кол-ва щавелевой к-ты и оставляют 16 час. стоять, получают 20,4 *г* оксалата *п*-F-аналога I ф-лы $2(C_{23}H_{24}N_2F)C_2H_2O_4 + C_2H_2O_4$, т. пл. 114—115°. Лейкосоединение *о*-F-аналога I, призмы, т. пл. 127—128°. Лейкосоединением *м*-F-аналога I, призмы, т. пл. 96—97°. *о*-F-аналог I, сине-зеленые призмы, т. пл. 75—78°. *м*-F-аналог I, синевато-зеленые иглы, т. пл. 65—70°. Р-р 5,3 *г* III в 50 *мл* горячего C_6H_6 прибавляют к реактиву Гриньяра, полученному из 4,5 *г* *м*-$BrC_6H_4CF_3$, 0,49 *г* Mg и 10 *мл* эфира, кипятят 3 часа при перемешивании, удаляют р-рители, остаток нагревают с 20%-ной CH_3COOH, фильтруют от нерастворимых примесей, фильтрат подщелачивают и аналогично выделяют 3,7 *г* оксалата *м*-CF_3-аналога I, синевато-зеленые иглы, т. пл. 120—125°. Аналогично получают оксалат *п*-CF_3-аналога I, синевато-зеленые иглы, т. пл. 115—120°. 4,5 *г* *о*-$BrC_6H_4CF_3$ растворяют в 30 *мл* C_6H_6 и ~10 час. аналогично обрабатывают 6,7 *г* III и 1,2 *г* тонкоизмельченного Na, остаток после отгонки р-рителей растворяют в разб. HCl и высаливанием NaCl выделяют 2 *г* хлоргидрата *о*-CF_3-аналога I, зеленовато-синие пластинки, т. пл. 110—115°.

С. Петрова

18918. **Красители для ацетатного шелка. III. Синтез несимметричнозамещенных 1,4-(β-оксиэтиламино)-антрахинов. Бансё. IV. Способ получения 1-амино-4-оксиантрахинона. Бансё, Кондо** (酢酸人絹用染料の研究. 第3報. 1,4-非對稱置換型β'-オキシエチルアミノ. アントラキノン類の合成法. 番匠吉衞. 第4報. 1-アミノ-4-オキシ. アントラキノンの合成法. その1. 番匠吉衞, 近藤研一), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 7, 510—512; № 10, 751—753 (японск.)

Часть II см. РЖХим, 1957, 49124

18919. **Прямые красители для хлопка — производные хлористого циануры. III. Красители с высоким молекулярным весом. Иида, Ямакава** (鹽化シアヌル誘導直接染料の研究. 第3報. 分子の大きい染料について. 飯田弘忠, 山川吉男), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem., Sec., 1954, **57**, № 8 587—589 (японск.)

18920. **Пигменты, получаемые из изомеров С-кислоты. Конкэ, Судзуки, Иида, Танакадатэ,**

24*

Ансо (顔料用C酸異性體誘導顔料の研究．小池榮二，鈴木茂，飯田博子，田中館イホ，相磯昭三久），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 62—66 (японск.)

Синтезированы 9 изомерных хлортолуидинсульфокислот (приведены положения групп NH_2, Cl и SO_3H по отношению к CH_3-группе): 2,3,5; 2,4,5; 2,6,3; 2,5,4; 2,6,4; 3,6,4; 4,2,5; 4,3,5 и 4,3,6. Сочетанием их с β-нафтолом или β-оксинафтойной к-той получены 18 пигментных красителей в форме Ca-лаков. Условия р-ций, окраска пигментов по 3-цветной системе и их прочности к действию света, нагревания, мокрых обработок, щелочей, к-т, спирта и C_6H_5Cl приведены в форме таблиц, в которые для сопоставления включен также краситель сигнальный красный (Watchung red) фирмы Du Pont. Установлено, что пигменты лучшего качества образуются из хлортолуидинсульфокислот, содержащих сульфогруппу в орто-положении к аминогруппе, а Cl — в пара-положении к сульфогруппе.

С. Петрова

18921. **Взаимодействие между красителями и поверхностноактивными веществами. Часть I. Диспергирование и коагуляция красителей под действием поверхностно-активных веществ. Мэгуро** (染料と界面活性剤の相互作用．第1報．染料の界面活性剤による凝集および分散．目黒謙次郎），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 72—76 (японск.)

Изучены изменения, происходящие при смешении водн. р-ров следующих пар в-в: оксалата малахитового зеленого и Na-додецилсульфата, эозина и бромистого додецилпиридиния. Коагуляция происходит при малых конц-иях поверхностноактивного в-ва; при более значительных конц-иях его происходит диспергирование красителя.

С. Петрова

18922 Д. **Получение модифицированных сернистых красителей и серусодержащих производных антрахинона. Вагнер** (Über die Darstellung modifizierter Schwefelferbstoffe und schwefelhaltiger Anthrachinonderivate. Wagner Werner. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 94 S.) (нем.)

18923 П. **Способ получения азокрасителей. Эндерс, Байер** (Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen. Enders Edgar, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951524, 31.10.56

Азокрасители получают диазотированием ароматич. аминов, диаминов или аминоазосоединений, содержащих металлизуемые группы, и последующим сочетанием с 2,6-диоксипиридин-6-карбоновой к-той или ее функциональными производными. Полученные красители обрабатывают непосредственно или на волокне металлотдающими реагентами. Co-, Cu- и Cr-комплексы красителей применяют для печати и окраски животных и растительных волокон в желтые, красные, коричневые и фиолетовые цвета, обладающие хорошими прочностями. Р-р 9,5 вес. ч. 2-аминофенол-4-сульфодиметиламида (I) в 100 объемн. ч. воды и 10 объемн. ч. конц. HCl при 0—5° диазотируют р-ром 3 вес. ч. $NaNO_2$ в 10 объемн. ч. воды и при 0—5° сочетают с р-ром 7 ч. цитрациновой к-ты (II) в 100 объемн. ч. воды и 12 объемн. ч. 40%-ного р-ра NaOH, по окончании сочетания нагревают до 70° и подкислением разб. HCl выделяют краситель, который обработкой хромсалициловой к-той превращают в Cr-комплекс красителя I → II, окрашивающий шерстяные волокна (ШВ) из кислой ванны в желтовато-красный цвет. Описано получение аналогичных Cr-комплексов красителей (указаны состав красителя, окрашиваемые волокна и цвет окраски Cr-комплексом красителя): антраниловая к-та → II, ШВ, желтый; 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота → II, ШВ, красновато-коричневый; 6-нитро-1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота → II, ШВ, более желтоватый коричневый; 4-нитро-2-аминофенол-6-сульфокислота → II, ШВ, кирпично-красный; 6-хлор-2-аминофенол-4-сульфокислота → II, ШВ, синевато-красный; II → 4,4'-диаминодифенилмочевина-3,3'-дикарбоновая к-та → II, ШВ, коричневато-оранжевый; 4-нитро-2-аминофенол → II, ШВ, красно-коричневый; 4,6-динитро-2-аминофенол → II, ШВ, красно-коричневый; аминогидрохинонметиленсульфоновый эфир → II, ШВ, красновато-фиолетовый: 8-аминохинолин → II, ШВ, коричневато-оранжевый; 4-амино-4'-оксиазобензол-3'-карбоновая к-та → II (или метиловый эфир или амид II), хлопковые волокна, красновато-коричневый.

В. Уфимцев

18924 П. **Способ получения моноазокрасителей. Диттмар, Эндерс, Рюттер** (Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen. Dittmar Gerhard, Enders Edgar, Pütter Rolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951749, 31.10.56

Моноазокрасители получают сочетанием диазосоединений бензольного ряда, не содержащих сульфогрупп или карбоксильных групп, не способных к комплексообразованию и содержащих в орто-положении к диазогруппе группы, способные к комплексообразованию, с 1-алкилсульфониламино-7-нафтолами; полученные красители или смеси их или с другими известными металлизуемыми азокрасителями непосредственно или на волокне обрабатывают металлотдающими реагентами. Красители пригодны для крашения шерстяных волокон (ШВ) по одlivанному хромировочному способу или в форме Cr-комплексов для крашения из нейтр. или слабокислой ванны, а также для крашения других аналогичных волокон (кожи, полиамидных или полиуретановых волокон); окраски обладают хорошими до очень хороших прочностями. Суспензию 14,4 ч. 4-хлор-2-аминофенола (I), 200 ч. воды и 25 ч. 35%-ной HCl при 5° и размешивании диазотируют 7,6 ч. $NaNO_2$ в 20 ч. воды, через 1 час нейтрализуют $NaHCO_3$ и при 0—5° приливают к р-ру 26 ч. 1-метилсульфониламино-7-нафтола (II) в 150 ч. воды, 4 ч. NaOH и 20 ч. безводн. соды; по окончании сочетания (сочетание можно ускорить прибавлением 20 ч. пиридина) высаливают и несколько раз промывают 20%-ным р-ром соды и 5%-ным р-ром NaCl, краситель, окрашивающий ШВ по однохромовому способу в прочный сине-серый цвет. Полученный краситель I → II растворяют в 2000 ч. горячей воды, прибавляют 120 ч. р-ра NH_4Cr-оксалата, содержащего 2,6% Cr (для его получения растворяют 717 ч. $Cr_2(SO_4)_3$. 18 H_2O и 235 ч. $(COOH)_2$ в 3000 ч. воды, кипятят 30 мин., прибавляют NH_4OH до pH 8,5 и воды до 4000 ч.), кипятят ~ 10 час. и высаливают 100 ч. NaCl Cr-комплекс I → II, окрашивающий ШВ из нейтр.— слабокислой ванны в сине-серый цвет. Краситель I → II растворяют в 2000 ч. горячей воды, прибавляют 115 ч. р-ра Co-соли, содержащего 2,95% Co (для его получения растворяют 281 ч. кристаллич. $CoSO_4$ в 1000 ч. воды и прибавляют конц. NH_4OH до растворения первоначально образовавшегося осадка, в течение 60 мин. пропускают сильную струю воздуха и прибавляют воды до 2000 ч.), спустя немного времени высаливают 100 ч. NaCl Co-комплекс I → II, окрашивающий ШВ в красноватый темно-синий цвет. Описано получение аналогичных красителей и их Cr-комплексов (указаны состав красителя и цвет окраски ШВ Cr-комплексом красителя): I → 1-пропилсульфониламино-7-нафтол, сине-серый; I → 1-(β-хлорэтилсульфониламино)-7-нафтол, нейтр. серый; I → 1-хлорметилсульфониламино-7-нафтол, нейтр. серый; 5-нитро-2-аминофенол → II, зеленовато-синий; 4-нитро-2-аминофенол (III) → II, оливковый; 4,6-дихлор-2-аминофенол → II, серо-синий; 4,6-динитро-2-аминофенол → II, оливковый; 2-аминофенол-5-сульфамид → II, сине-серый; 4-хлор-6-нитро-2-аминофенол → II, оливковый,

4-нитро-6-хлор-2-аминофенол → II, серо-синий; смесь 20 ч. красителя I → II и 22 ч. красителя III → II, зеленоватый сине-серый; смесь 20 ч. красителя I → II и 22 ч. красителя 2-аминофенол-4-сульфамид → 1-(2′,5′-дихлорфенил)-3-метилпиразолон-5, коричневый.

В. Уфимцев

18925 П. Способ получения сернистых красителей фталоцианинового ряда. Цервек, Риттер, Штир (Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen der Phthalocyaninreihe. Zerweck Werner, Ritter Heinrich, Stier Eberhard) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.)]. Пат. ФРГ 952657, 22.11.56

Сернистые красители фталоцианинового ряда получают обработкой $ClSO_3H$ (а также с прибавлением $\geqslant 2\%$ H_2SO_4 с конц-ией не слабее моногидрата) полиаминофталоцианинов или их комплексных соединений при ~100—150°, после чего полученный продукт обрабатывают восстановителями. Получаемые красители окрашивают растительные волокна из ванн, содержащих Na_2S, в серо-зеленые тона с очень хорошей прочностью к мокрым обработкам и с выдающейся светопрочностью. 12,7 ч. тетраамино-Cu-фталоцианина (полученного из смеси 3- и 4-нитрофталевых к-т, образующейся при нитровании фталевой к-ты) размешивают 2 часа в смеси 190,5 ч. $ClSO_3H$ и 9,5% 100%-ной H_2SO_4 при 125°, выливают на смесь 857 ч. льда, 200 ч. конц. HCl и 40 ч. Fe-порошка, в течение 24 час. нагревают при 85—90° при размешивании и выделяют краситель, окрашивающий в зеленовато-серый цвет. При уменьшении кол-ва 100%-ной H_2SO_4 до 6,7 ч. получают аналогичный краситель, более интенсивный и несколько более синеватый. 12,6 ч. тетраамино-Ni-фталоцианина, полученного из указанной смеси 3- и 4-нитрофталевых к-т, размешивают 2 часа в смеси 190,5 ч. $ClSO_3H$ и 9,5 ч. 100%-ной H_2SO_4 при 125° и аналогично выделяют зелено-серый краситель. 25,4 ч. тетра-4,4′,4″,4‴-амино-Cu-фталоцианина, полученного из 4-нитрофталимида, размешивают 2 часа при 135° в 381 ч. $ClSO_3H$, выливают на смесь 935 ч. льда, 762 ч. воды, 800 ч. конц. HCl и 80 ч. Fe-порошка, в течение 24 час. нагревают при 85—90° и выделяют зеленовато-оливково-серый краситель.

В. Уфимцев

18926 П. Способ получения антрахиноновых красителей. Бауман (Verfahren zur Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen. Baumann Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950949, 18.10.56

Антрахиноновые (кубовые или пигментные) красители получают р-цией продуктов гидролиза 1,4-диаминоантрахинон-2,3-динитрилов, получаемых при обработке конц. H_2SO_4, с ароматич. диаминами. 12 ч. 1,4-диаминоантрахинон-2,3-динитрила (I) вносят в 170 ч. 100%-ной H_2SO_4, причем т-ра повышается до 30—35° и размешивают при этой т-ре 2—3 часа (р-цию прекращают, когда проба в 90%-ной H_2SO_4 будет растворяться с красной окраской, или проба, вылитая в воду и промытая водой до нейтр. р-ции, будет растворяться в разб. NaOH с синей окраской), выливают

V

в 1500 ч. ледяной воды, фильтруют и промывают до нейтр. р-ции водой, а затем ацетоном и сушат продукт гидролиза I (Ia). 4 ч. Ia при ~ 180° вносят в плав из 8 ч. 1,8-нафтилендиамина (II) и 40 ч. нафталина (III) и кипятят 30 мин., охлаждают до 120°, разбавляют 50 ч. пиридина (IV) и при 100° отфильтровывают и промывают IV и CH_3OH кубовый краситель ф-лы (V). Последний после переосаждения при 5° из 90%-ной H_2SO_4, окрашивает из куба хлопковые волокна (ХВ) в синий цвет с хорошими прочностями к хлору, кипячению с содой и свету. 6 ч. Ia кипятят ~ 30 мин. с 1,8 ч. бензидина в 80 ч. III, разбавляют IV или $C_6H_5NO_2$ и горячим отфильтровывают кубовый краситель, окрашивающий ХВ в серый цвет. 6 ч. продукта гидролиза 1,4-диамино-2,3-дициан-6,7-дихлорантрахинона кипятят ~ 45 мин. с 24 ч. II в 60 ч. III, разбавлением IV выделяют краситель, окрашивающий ХВ из синего куба в яркий синий цвет. 7 ч. продукта гидролиза 1,4-диамино-2,3-дициан-5-нитроантрахинона (3 часа, 30°, в 100 ч. 5%-ного олеума) кипятят 15 мин. с 9 ч. II в 60 ч. III, разбавлением IV или C_6H_5Cl выделяют краситель, окрашивающий растительные волокна из зелено-синего куба в сине-серый цвет. Смесь 10 ч. ангидрида VI (VI — 1,4-диаминоантрахинон-2,3-дикарбоновая к-та), 25 ч. II и 120 ч. III кипятят до окончания р-ции и выделяют V. Ангидрид VI получают нагреванием I или имида VI при 160—165° в H_2SO_4 60° Bé.

В. Уфимцев

18927 П. Способ получения пигментных красителей. Планкенхорн, Мюльбауэр, Целль, Фишер (Verfahren zur Herstellung von Pigmentfarbstoffen. Plankenhorn Erwin, Mühlbauer Fritz, Zell Robert, Fischer Hellmuth) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 950799, 18.10.56

Пигментные красители получают размолом γ-модификации несодержащего металла фталоцианина в присутствии органич. р-рителя, жидкого при нормальных условиях, и вспомогательного размалывающего материала, в частности, в аппарате, размалывающие детали которого производят измельчение при помощи давления, трения, разрезания, удара или толчков. При такой обработке происходит превращение γ- в β-модификацию фталоцианина и получаемые пигменты обладают ярким зеленовато-синим цветом (благодаря чему при смешении с желтыми пигментами дают яркие зеленые окраски) и устойчивы к действию органич. р-рителей. В вибромельнице (полезная емк. 1,5 *л*, наполнение — стальные шарики диам. 12 *мм*) в течение 20 час. размалывают смесь 60 *г* γ-формы не содержащего металла фталоцианина, 540 *г* NaCl и 10 *г* ксилола, по окончании размола вносят в смесь 5 *л* воды и 30 *мл* разб. HCl и кипятят с отгонкой ксилола, горячим отфильтровывают краситель, промывают до отсутствия в фильтрате ионов Cl и сушат при 60—70°; получают 57 *г* β-модификации не содержащего металла фталоцианина.

В. Уфимцев

18928 П. Способ получения красителей. Фишер, Шустер, Гем (Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen. Fischer Hellmuth, Schuster Curt, Gehm Robert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 950800, 18.10.56

Красители получают нагреванием ароматич. *о*-динитрилов с аминобензимидазолами. Р-цию можно проводить в присутствии безводн. ацетатов щел. металлов. Получаемые красители являются желтыми пигментами, обладающими хорошими прочностями и большой красящей силой, которая значительно возрастает при размоле с вспомогательными размалывающими материалами, напр. NaCl. 14 ч. *о*-фталодинитрила (I) и 28 ч. 2-аминобензимидазола в 500 ч. $C_6H_3Cl_3$ кипятят 2 часа при ~ 200°, по охлаждении отфильтровывают 13 ч. желтого пигментного красителя, который очищают ацетоном; из фильтрата отгонкой р-рителя водяным паром выделяют еще 19 ч. этого красителя, дающего на полиамидных волокнах яркие желтые окраски. 14 ч. I и 17 ч. 1-этил-2-аминобензимидазола в 360 ч. $C_6H_3Cl_3$ кипятят 3 часа, конц-ией р-ра выделяют 29 ч. красителя, окрашивающего полиамидные волокна

в желтый цвет, а также пригодного для крашения ацетатного шелка в массе при прядении. В. Уфимцев

18929 П. Способ получения формазановых красителей. Циглер (Procédé de préparation de colorants formazanes. Ziegler Herbert) [Soc. Carbochimique]. Франц. пат. 1088933, 11.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 552 (франц.)]

Мезо-арилформазаны, содержащие или не содержащие металл, получают двойным сочетанием 2 молей соли диазония или двумя последовательными сочетаниями 2 молей одинаковых или различных солей диазония с 1 молем замещ. или незамещ. ароматич. амина общей ф-лы R—CH(X)Y (R — замещ. или незамещ. арил; X и Y — окисляющиеся группы, обе достаточно подвижные для одновременного замещения на катион соли диазония, или одна (X) достаточна подвижна для первого сочетания, а вторая (Y) подвергается омылению, после чего подвергается второму сочетанию). В. Уфимцев

18930 П. Флуоресцентные отбеливающие средства. Сартори (Fluorescent whitening agents. Sartori Mario Francesco) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2713056, 12.07.55

Патентуются соединения общей ф-лы R—N—N= =Q=N (R — остаток бензоазолового соединения с 6 атомами С типа бензоксазола, бензтиазола или бензимидазола, содержащего в положении 2 низший алкил или 1-ядерный арил, или сульфокислоты такого бензоазола; Q — 1,2-остаток производного нафталина, а именно самого нафталина, его моно- или дисульфокислоты, моно- или дикарбоновой к-ты или моносульфамильного производного). В. Уфимцев

См. также: 17504, 17548, 17654; 7200Бх.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

18931. Химико-фармацевтическая промышленность СССР и некоторых зарубежных стран. Натрадзе А. Г., Яковлева Е. В., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 4, 461—466

Обзор развития и современного состояния произ-ва лекарственных препаратов в СССР, США, Англии, Германии, Франции, Швейцарии, Канаде, Италии, Японии и некоторых странах народной демократии (Венгрии, Румынии). Библ. 24 назв. А. Травин

18932. Влияние температуры и влажности на лечебные средства при хранении и расфасовке. Романовский (Wpływ temperatury i wilgotności na przechowywane i fasowane srodki lecznicze. Romanowski Henryk), Farmacja polska, 1955, 11, № 2, 31—32 (польск.)

Изложены результаты работ советских исследователей. При повышении т-ры во время хранения или расфасовки фармацевтич. препаратов (I) вес последних уменьшается, при снижении т-ры — увеличивается, причем существенное влияние оказывает относительная влажность. В отдельных случаях изменения веса I достигают 8%. Я. Штейнберг

18933. Влияние содержания бора в «нейтральных» стеклах. II. Растворение кремневой кислоты в растворах диолов. Гонсалес-Карреро (Eine Auswirkung des Bor-Gehaltes von «Neutralglas»: II. Die Auflösung von Kieselsäure durch Diollösungen. Gonzalez Carreró I.), Pharm. acta helv., 1956, 31, № 9, 409—417 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Найдено, что нормальные стекла (содержащие щелочь) отдают даже обычной воде, а еще больше р-рам солей, кремневую к-ту; причем эта отдача повышается, если р-ры содержат диол. Нейтр. стекла (борсиликатные) отдают гораздо меньше силиката как воде, так и солевым р-рам. Если же р-р содержит диол, то отдача силиката особенно высока. В качестве р-ра диола пользовались 10%-ным р-ром глюконата Ca, которым наполняли 2-*мл* ампулы из нейтр. стекла; через некоторое время определялось содержание бора. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 66327. Л. Михельсон

18934. Аммиак в воде, не содержащей пирогенных веществ. Лутонский (Amoniak v bezpyrogenní vodě. Lutonský Boleslav), Časop. lékařů českých, 1956, 95, № 18, 491—493 (чешск.; рез. русск., англ., франц.)

Описан случай обнаружения NH_3 (I) в воде, не содержащей пирогенных в-в (II). Источником I оказались резиновые колпачки и, главным образом, целлофан, применяемые при упаковке трансфузионных флаконов; I экстрагировался из этих предметов паром, используемым для их стерилизации, вновь возвращающимся в котельную. Тот же пар применялся на станции переливания крови также для приготовления воды без II. Рекомендуются меры для устранения этого источника попадания NH_3 при получении беспирогенной воды. Л. Михельсон

18935. Полярография и ее применение в различных областях фармации. Шишко (Polarografia i jej zastosowanie w różnych dziedzinach farmacji. Szyszko Edmund), Farmac. polska, 1956, 12 № 6, 146—153 (польск.)

Обзорная статья. Библ. 30 назв. J. Chodkowski

18936. Изучение взаимодействия катионных лекарственных веществ с анионными полиэлектролитами. I. Na-карбоксиметилцеллюлоза. Кеннон, Хигучи (Interaction studies of cationic drugs with anionic polyelectrolytes I. Sodium carboxymethylcellulose. Kennon Lloyd, Higuchi Takeru), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient Ed., 1956, 45, № 3, 157—160 (англ.)

Для начала исследования взаимодействия полиэлектролитов с катионными лекарственными в-вами (ЛВ) была выбрана Na-карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) вследствие ее постоянного применения в фармацевтич. практике в качестве загустителя, диспергирующего агента и физич. связывающего в-ва, и ЛВ — хлоргидраты амфетамина (I), бенадрила (II), прокаина (III), пирибензамина (IV), эфедрина (V) и хинина (VI). Подробно описана методика диализа с применением равновесия Доннана. Исследования показали, что при взаимодействии КМЦ с рядом ЛВ до образования видимого продукта р-ции происходит связывание КМЦ ионов полиэлектролита; образование таких комплексов КМЦ наблюдалось с II, III, IV и VI. Только для I и V равновесие Доннана оказалось действительным; NaCl в значительной степени вытесняет из КМЦ связанные катионы. Ю. Вендельштейн

18937. Изучение способов получения сульфаниламида. Сайед Замирул Ариф, Лал (Studies in the preparation of sulphanilamide. Syed Zamirul Arif, Lal Jagraj Behari), J. and Proc. Insta Chemists (India), 1956, 28, № 1, 26—32 (англ.)

Сравнивались 2 способа получения сульфаниламида (I): из карбанилида (II) и ацетанилида (III). Первый способ дает более дешевый I, второй — проще и легче в технологич. отношении. Нагревают 0,75 часа при 150° 1,16 моля мочевины с 2 молями анилина в присутствии 5,64 молей 34,4%-ной HCl. Получают 80—90% II, т. пл. 238°. При хлорсульфировании II лучшие результаты получены при 25° в течение 1,25 часа (160 *г* II, 880 *г* HSO_3Cl). После амидирования р-ром NH_3 ($d = 0{,}88$) выпадает *п,п'*-дисульфамидо-N,N'-дифени-

мочевина (IV), т. пл. 262°. Для получения I нагревают 3 часа 75 *г* IV с 261,5 *г* 22%-ной H_2SO_4 при 140—150° и 2—3 *атм*. Выход I 54,7 *г*, т. пл. 164,5—165°. По второму способу — кипятят 120 *г* анилина с 157 *г* лед. CH_3COOH и 40 *г* плавленного CH_3COONa 7 час. Выход III 89,8%, т. пл. 113°. Хлорсульфируют 20 *г* III 50 *г* HSO_3Cl 16 час. при 40—45° и 20 час. при 70°, амидируют р-ром NH_3 при 70° и деацетилируют 10 *мл* 31,15%-ной HCl + 40 *мл* H_2O в течение 40 мин. Выход I 54%. О. Магидсон

18938. **Улучшенный способ получения альбуцида. Бисвас, Нийоги** (An improved method for preparation of «Albucid». Biswas Gopal, Niyogy S. C.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1956, 28, № 1, 33—38 (англ.)

Кипятят 1 ч. сульфаниламида с 2 ч. $(CH_3CO)_2O$ 2 часа, по охлаждении выливают в ледяную воду, отфильтровывают выпавший N′,N⁴-диацетилсульфаниламид (I), т. пл. 257°, выход 85%. Растворяют 2 ч. I в 50 объемн. ч. спирта, содержащего 2 ч. NaOH, и нагревают 30 мин. при 100°, нейтрализуют по конго HCl (к-той), выпадает белый кристаллич. осадок, неплавящийся до 320°, его отфильтровывают, фильтрат выпаривают досуха при 100°, маслообразный остаток дважды перекристаллизовывают из горячей воды с углем. При охлаждении в рефрижераторе получают кристаллы N′-ацетилсульфаниламида (альбуцида), т. пл. 183—184°, выход 1,4 ч. О. Магидсон

18939. **Наркотические и близкие к ним средства ряда пиперидина и гиперазина. Спроулс** (Sedatifs et produits apparentes; groupe de la piperidine et de la piperazine. Sprowls Joseph B.), Nouveautés méd., 1956, 5, № 12, 563—569 (франц.)

Обзор. К. Т.

18940. **Извлечение алкалоидов из *Cinchona succirubra* с помощью ультразвука. Хед, Бил, Лотер** (Ultrasonic extraction of *Cinchona succirubra*. Head W. F., Beal H. M., Jr, Lauter W. M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 4, 239—242 (англ.)

Сравнены результаты извлечения алкалоидов из красной хинной корки (*Cinchona succirubra*) хлороформом и 5%-ной HCl в Сокслете (С) ультразвуком и комбинацией ультразвукового замачивания с извлечением в С, в том числе с азеотропной смесью тетрагидрофуран — вода. Наиболее полное извлечение 5%-ной HCl получается при ультразвуковом замачивании при 450 *кц* и последующей экстракции в С. Д. Подгаецкая

18941. **Промышленное производство витаминов в США. Канчук Ш. Ф.**, Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 4, 466—468

Данные о произ-ве в США (в 1951—1954 гг.) витаминов A, B_1, B_2, B_6, B_{12}, C, D_2, D_3, K, P, PP, пантотеновой к-ты, *n*-аминобензойной к-ты и холинхлорида. А. Травин

18942. **Синтетический витамин А. Симс** (Synthetic vitamin A. Sims R. G.), Food Manufacture, 1957, 32, № 3, 97—101 (англ.)

Приводится метод получения синтетич. витамина А на з-дах английской фирмы Roche Products, Ltd. Основное сырье для синтеза витамина А — цитраль дает с CH_3COCH_3 псевдоионон (H_2SO_4)→ β-ионон $ClCH_2COOCH_3$ → β C_{14}-альдегид; $CH_3CH_2COCH_3$($CH\equiv CH$, Li)→ → метилпентенинол-3 (кислая среда) → метилпентенинол-1; β C_{14}-альдегид + мецилпентенинол-1 (р-ция Гриньяра)→ C_{20}-ацетилендиол (частичное гидрирование)→ C_{20}-диол (ацилирование) ацетат или пальмитат витамина А. Получаемые препараты выпускаются в кристаллич. виде и используются для витаминизации пищевых продуктов, фармацевтич. препаратов и кормов. А. Кононов

18943. **Препараты и эмульсии витаминов А и Д. Лазунова А. С., Советникова Р. Ф., Герасимов Г. В., Краснопольский Н. М.**, Рыб. х-во, 1956, № 9, 25—31

Предлагается 8 рецептов для препаратов и стойких эмульсий витаминов А и D на основе фруктовых сиропов, сахарного инвертного сиропа и различных вкусовых и ароматич. в-в. При использовании патоки и солодового экстракта (мальц-экстракта) спец. гомогенизирование с жиром не требуется. Полученные препараты обладают приятным вкусом и ароматом, и при хранении в стеклянных закрытых банках в течение месяца при ∼ 20° в них полностью сохранялись витамины А и D. А. Дмитровский

18944. **Сохранность витамина А в масляных растворах. Кемпа, Островская** (Trwałość olejowych roztworów witaminy. Kempa B., Ostrowka D.), Przem. spozywczy, 1955, 9, № 7, 293—294 (польск.)

Исследована сохранность р-ров витамина А (I) в репном, соевом (II) и арахисовом маслах, а также в рыбьем жире (III). Лучшие результаты дает II, худшие III. Добавка стабилизатора (С) (0,1% по весу масла ростков пшеницы) резко улучшает сохранность. Стабилизирующее действие II и С объясняется наличием в них токоферола. Сохранности р-ров I способствуют низкая т-ра и отсутствие света. При хранении в темноте при 0° 50% I теряется: р-ром в II — через 210 дней, р-ром в III — через 150 дней. Хранение при 20° в светлом стекле дало такие потери I: для р-ра в II — через 120 дней, для р-ра в III — через 90 дней. Кратковременное хранение р-ров I в органич. р-рителе в отсутствии света при низкой т-ре не вызывает потерь I. Я. Штейнберг

18945. **Устойчивость витаминов группы B_{12} в фармацевтических препаратах. Кровчинский** (Trwałość witamin grupy B_{12} w preparatach farmaceutycznych. Krowczynski Leszek), Favmacja polska, 1955, 11, № 7, 156—159 (польск.)

Обзор работ, посвященных проблеме устойчивости витамина B_{12} (I). Приведены данные о строении и свойствах I, его устойчивости в водн. р-рах и печеночных экстрактах. Библ. 15 назв. Я. Штейнберг

18946. **Влияние физических факторов на ферментативное превращение стероидов. Каров, Петсиавас** (Effect of physical variables on microbiological transformation of steroids. Karow Edward O., Petsiavas Demetre N.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 12, 2213—2217 (англ.)

Для ферментатора емк. 5 *л*, вмещающего 3,2 *л* питательной среды, рекомендованы следующие оптимальные условия ферментативного гидроксилирования прогестерона в 4-прегнен-17α,21-диолдиона-3,20 при помощи Aspergillus ochraceus: размешивание 760 об/мин., аэрация — 3 *л* воздуха в 1 мин., т-ра 28°, скорость прибавления стероида 0,15 *г/л/час*, конечная конц-ия стероида 4 *г/л*. Скорость гидроксилирования находится в прямой зависимости от интенсивности перемешивания и степени аэрации. Внесение стероида отдельными порциями через некоторые интервалы также оказывает благоприятное влияние на результат процесса. А. Травин

18947. **Кристаллический пенициллин в таблетках для перорального применения. Сыноведзкий, Пясковский** (Penicylina krystaliczna w tabletkach do ssania. Synowiedzki Zdz., Piaskowski St.), Farmacja polska, 1955, 11, № 1, 7—10 (польск.)

Описан технологич. процесс и рецептура изготовления таблеточной массы и таблеток кристаллич. пенициллина (II) для сосания, осуществляемый на Тархоминском фармацевтич. з-де в Варшаве. Каждая таблетка содержит 2000 ед. II, при медленном сосании растворяется через 5—7 мин. Упаковке и хранению таблеток уделено особое внимание. Е. Гурвич

18948. Непрерывнодействующие диффузоры для экстракции лекарственных веществ из растительного сырья. Натрадзе А. Г., Пляшкевич А. М., Хим. наука и пром-сть, 1956, I, № 4, 455—460

Приведены краткие сведения о некоторых типах диффузоров непрерывного действия. Наиболее широкое применение получили шнековые диффузоры. Установлена возможность осуществления экстракции кофеина, морфина и других в-в из растительного сырья в аппарате непрерывного действия. Описанный вертикальный шнековый дисковый диффузор непрерывного действия, опробованный Всесоюзным н.-и. хим. фарм. Ин-том, рекомендуется авторами для внедрения в пром-сть. Л. Михельсон

18949. О динамике экстракции при перколяционной технике. Трандафилов, Пенова (Върху екстрактивната динамика на перколативната техника. Трандафилов Тр., Пенова М.), Фармация (Бълг.), 1956, 6, № 4, 34—35 (болг.)

Изучалась динамика извлечения действующих начал из листьев красавки, содержащих 0,289% алкалоидов, в перколяторах, разб. спиртом различных конц-ий (30—80%). Извлечение производилось по Фармакопее СССР (8 изд.). Ход извлечения контролировался определениями алкалоидов и балластных в-в (БВ). Извлечение при 40%-ном спирте незначительно отличается от максимума при 50—60%. Содержание БВ в экстракте падает с повышением конц-ии спирта. Прибавление к-ты (лимонной) до pH 4,6 способствует извлечению алкалоидов и уменьшает извлечение БВ. Кол-во необходимой для прибавления к-ты связано с содержанием минер. в-в в сырье. О. Магидсон

18950. Результаты сушки лекарственного растительного сырья инфракрасными лучами. Качмарек (Dotychczasowe wyniki suszenia leczniczych surowców roślinnych podczerwienią. Kaczmarek Feliks), Farmacja polska, 1955, 11, № 8, 179 (польск.)

Применение ИК-лучей значительно сокращает время сушки, однако при этом иногда уменьшается содержание активных компонентов, в частности значительно уменьшается содержание масел и глюкозидов. Относительно алкалоидов данные противоречивы. Я. Штейнберг

18951. Влияние некоторых поверхностноактивных средств на экстракцию алоэ. Мэри, Кристенсен, Бил (The effect of some selected surface-active agents on the extraction of cape aloe. Mary Nouri Y., Christensen Bernard V., Beal Jack L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 6, 370—371 (англ.)

Исследовано влияние неионных (I) (твин 80), анионных (II) (тергитол 08) и катионных (III) (кетаб) поверхностноактивных в-в (ПВ) на эффективность экстракции (ЭЭ) глюкозидов алоэ. Установлено, что I и III в водн. среде увеличивают ЭЭ свободных и связанных антраценовых призводных; II не пригодны для этой цели. Высказано предположение, что ЭЭ связана с увеличением растворимости в присутствии ПВ. М. Колосова

18952. Химическая оценка экстракта коры каскара. Флак, Митчелл, Вуд (The chemicalassay of cascara. Fluck A. A. J., Mitchell Wm., Wood S. A.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 10, 781—788. Discuss., 788—789 (англ.)

Найдено, что в отличие от прежних методов (J. Pharm. Pharmacol., 1951, **3**, 93) лучшие результаты получены при проведении гидролиза глюкозида (I) антранола соляной к-той в отсутствие H_2O_2. После удаления экстракцией бензолом свободных производных антрахинона из р-ра 40 *г* экстракта каскара в водн. HCl к-те (pH 3), к последнему + промывные воды добавляют 15 *мл* конц. HCl и кипятят 30 мин., экстрагируют бзл (4 раза по 25 *мл*), бзл экстракт хроматографируют на силикагеле, содержащем 15% воды, вымывают смесью бзл с 10% хлф. Полученный р-р экстрагируют 1 н. NaOH (4 раза по 5 *мл*) и в полученном щел. экстракте спектрофотометрич. методом определяют 0,3—0,6% аглюкона (II). Более низкие выходы II, по-видимому, происходят за счет удаления постороннего в-ва, подвергающегося вышеуказанному гидролизу. Найдено, что при хранении солянокислого р-ра I (pH 3) после 13 дней выход II увеличился с 0,62% до 0,78%, а после хранения 8 недель до 0,82%. После кипячения 4 час. I в солянокислом р-ре (pH 3), выход II 0,31%, при 3-дневном хранении I в солянокислом р-ре (pH 3) при ~ 20°, выход II 0,37%. Требуется дополнительная работа для выработки надежного количеств. метода анализа. Е. Смольянинова

18953. Семена гледичии, новое фармацевтическое сырье. Кучера (Semen Gleditschiae, ein neuer pharmazeutischer Rohstoff. Kučera M.), Pharmazie, 1956, **11**, № 9, 594—598 (нем.)

Приведен способ приготовления слизи из измельченного эндосперма семян *Gleditschia triacanthos* L. и ее физ. свойства. Установлено, что слизь не содержит оксидазу и пероксидазу и может быть использована вместо гуммиарабика и траганта при произ-ве фармацевтич. препаратов (эмульсий, мазевых основ) в качестве эмульгатора. Слизь нетоксична. По литературным данным, приводимым автором, семена содержат до 40% азотсодержащих в-в, манногалактан и ~0,05% алкалоидов. Л. Михельсон

18954. Обзор некоторых галеновых препаратов спорыньи. Ечмен (Osvrt na neke galenske pripravke raženе glavnice. Ječmen J.), Farmac. glasnik, 1956, **12**, № 8-9, 316—322 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Обзор технологии, устойчивости и рационального применения галеновых препаратов спорыньи. Библ. 12 назв. А. Травин

18955. Влияние крепости спирта и продолжительности мацерации на качество настойки валерианы. Вроцинский, Шпунар (Wpływ steżenia alkoholu i czasu maceracji na wartośc nalewki z Rhizoma Valerianae. Wrociński T., Szpunar K.), Farmacja polska, 1955, **11**, № 2, 27—28 (польск.)

По мере роста конц-ии спирта увеличивается активность настойки. Практически следует рекомендовать 95%-ный спирт. При применений последнего продолжительность мацерации сверх 3 дней почти не оказывает влияния на качество настойки. Я. Штейнберг

18956. Новое лекарственное растение ***Ammi vysnaga*** **Lam. Супневская** (Nowa roślina leznícza *Ammi vysnaga* lam. Supniewska H.), Wszechświat, 1955, № 1, 23—25 (польск.)

Приводятся области распространения и фармакогностич. сведения. К. Т.

18957. О дифференцированном определении ***Tuber Aconiti*** **и его препаратов. Миталь, Мюлеман** (Über eine differenzierte Wertbestimmung von Tuber Aconiti und seiner Präparate. Mital V. K., Mühlemann H.), Pharm. acta helv., 1956, **31**, № 9, 420—427 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан способ, позволяющий хроматографически разделять алкалоиды *Tuber Aconiti* в его галогеновых препаратах и определять отдельно спектрофотометрически два главных алкалоида: аконитин и бензоилаконин. Установлено, что аконитин в р-ре абс. спирта изменяется с течением времени даже на холоду (при ~20°), что не происходит в случае использования разб. спирта, применяемого для приготовления настойки аконита. Указано на целесообразность приготовления настойки аконита способом, рекомендуемым Швейцарской Фармакопеей V. При упаривании спиртовых вытяжек для получения сухого экстракта следует избе-

гать высоких т-р и все операции проводить в вакууме.
Л. Михельсон

18958. Применение метода электрофореза на бумаге для отождествления и контроля растительных лечебных средств и их лекарственных форм. Ру (Application de l'électrophorèse sur papier à l'identification et au contrôle des drogues végétales et de leur formes pharmaceutiques. Roux Albert), Ann. pharmac. franç., 1956, 14, № 3, 212—220 (франц.)

Приводятся данные исследования лекарственных в-в производных антрацена и флавона, полученные методом электрофореза на бумаге. Электрофоретич. исследование дает возможность провести быстрый анализ лекарственных форм и выявляет в-ва, перемещающиеся по направлению к аноду. Ц. Лемберг

18959. Природа и свойства папаина. Юэ (Natur und Eigenschaften des Papains. Huet R.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 10, 528—531 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены сведения о папаине — ферментативном комплексе из млечного сока *Papaya*, обладающем протеолитич. свойствами и употребляющемся в медицине для лечения диспепсии. А. Войцеховская

18960. Современная технология мазевых основ. II. Мьютимер, Рифкин, Хилл, Гликман, Сер (Modern iontment base technology. II. (Comparative evaluation of bases). Mutimer Margaret N., Riffkin Charles, Hill John A., Glickman Murray E., Cyr Gilman N.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 4, 212—218 (англ.)

Приводятся методы диализа и экстракции, применяемые для оценки мазевых основ в отношении их способности освобождать лекарственные в-ва, консистенции, устойчивости и удобства обращения при изготовлении мазей. Приведены полученные при помощи этих методов сравнительные данные для наиболее употребительных мазевых основ (пластибаз, петролатум, ланолин и др.). Часть I см. РЖХим, 1957, 78281.
А. Травин

18961. Вопросы сохранения суппозиториев, приготовленных из различных жирорастворимых веществ. Посо-Охеда, Браво-Андреу (Nota acerca la conservación de supositorios preparados con excipientes liposolubles. Pozo Ojeda A. del, Bravo Andreu D.), Calénica acta, 1955, 8, № 1-2, 43—51 (исп.)

Наблюдалась сохранность суппозиториев (С), в течение 9 и 18 месяцев: цвет, твердость, отношение к давлению и т-ре, влияние т-ры на твердость. С сохраняют в темной стеклянной посуде. В большинстве случаев, если в течение 9 месяцев С начали окрашиваться, то в дальнейшем интенсивность окраски возрастает. В некоторых случаях окраска появляется в интервале между 9 и 18 месяцами. С течением времени у С появляется запах. Изучение изменения твердости С показало, что если в первые 9 месяцев твердость возрастает, то в следующие 9 месяцев она уменьшается. Приведены таблицы с результатами наблюдений над влиянием давления и т-ры на С, содержащие различные жирорастворимые в-ва. И. Гонсалес

18962. Изменение количества хлора в препарате Eusol при его хранении. Ван Сюй-цзи (硼酸含氯石灰溶液在貯存時含氯量的變化，王·緒基），藥學通報, Яосюэ тунбао, 1957, 5, № 4, 165—167 (кит.)

Согласно Британской Фармакопее (1948 г.) содержание активного Cl в дезинфекционном средстве Eusol (I) (р-р борной к-ты с содержанием хлорной извести) должно быть 0,4%, но в КНР этот препарат применяется с содержанием Cl 0,25% (миним.). Испытания показали, что эффективность I сохраняется в течение 7 дней (он может быть эффективен и несколько дольше), но необходимо хранить I в герметически закрытой посуде коричневого цвета и избегать встряхивания ее. Действие солнечных лучей также может стимулировать уменьшение активного Cl. Препарат I готовят из хлорной извести 12,5 *г*, борной к-ты 12,5 *г*, дистил. воды до 1000 *мл*. В случае хлорной извести сниженного качества хлорной извести 20 *г*, борной к-ты 12,5 *г*, дистил. воды до 1000 *мл*. Рекомендуется метод определения кол-ва активного Cl с применением разб. CH_3COOH, р-ра KJ и 0,1 н. серноватистокислого Na.
А. Зоннтаг

18963. Рефрактометрическое определение производных салициловой кислоты в двухэлементной смеси. Калиновский, Вардецкая, Усцинович (Refraktometryczne oznaczenie pochodnych kwasu salicylowego w mieszaninie dwuskładnikowej. Kalinowski Kazimierz, Wardecka Irena, Uścinowicz Edward), Acta polon. pharmac., 1956, 13, № 3, 205—211 (польск.; рез. русск., англ.)

Произведен колич. анализ 9 смесей различных конц-ий двухкомпонентных систем с помощью рефрактометрич. метода. Для следующих 4 смесей была взята вода в качестве р-рителя: 1) салициловокислый Na (I) + уротропин; 2) I + антипирин; 3) I + кофеин I; 4) кофеин I + антипирин. Для двух смесей применен был в качестве р-рителя 50%-ный спирт, а именно: для 5) I + пирамидон и 6) кофеин I + пирамидон. Для остальных 3 смесей р-рителем являлся 95%-ный спирт, а именно для: 7) аспирина (II) + антипирин; 8) II + пирамидон; 9) II + салипирин. Из этих 9 смесей только для смеси I + пирамидон не удалось применить рефрактометрич. метод, вследствие близости коэф. преломления у обоих компонентов. Точность рефрактометрич. метода позволяет использовать его для колич. анализа смесей терапевтически активных в-в.
Л. Михельсон

18964. Метод определения нипагина и других эфиров *n*-оксибензойной кислоты в медикаментах и пищевых продуктах. Монтес (Metodo para determinar nipagin y otros esteres del acido para-hidroxi-benzoico en medicamentos y productos alimenticios. Montes Adolfo Leandro), An. Asoc. quím. argent., 1956, 44, № 2, 82—89 (исп.; рез. англ.)

Для определения нипагина и других эфиров *n*-оксибензойной к-ты в фармацевтич. и пищевых продуктах, где они применяются как консерванты, использована р-ция фенольной группы с реактивом Фолина — Чиокальто, измеряемая спектрофотометрически при 600 *мμ*. По установленной калибровочной кривой легко определяется 20 γ в образцах из 2—10 *г*.
О. Магидсон

18965. Определение антигистаминов методом ионообменной хроматографии. Блауг, Зопф (The ion-exchange chromatographic determination of antihistamines. Blaug Seymour M., Zopf Louis C.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 1, 9—12 (англ.)

Описан метод изготовления ионообменной колонки для определения антигистаминных примесей (I) в фармацевтич. препаратах. Применяли слабощел. и сильнощел. аниониты (амберлит IR-4B и IRA-410). Было исследовано 10 I с использованием в качестве р-рителя 60%-ного спирта. Скорость вытекания р-ра из колонки составляла 60 капель в 1 мин. Из эликсира, содержащего I и эфедрин, последний отделили сначала на карбоксильном катионите (амберлит LRC-50), а I затем определили из элюата на сильнощел. анионите. Практич. результаты во всех случаях согласуются с вычисленным кол-вом. В. Мунтерс

18966. Метод анализа лекарственного сырья, содержащего алкалоиды. I. Хинная кора и рвотный орех. Брокман-Ханссен (A new approach to the assay of alkaloidal crude drugs I. Brochmann-

Hanssen Einar), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 2, Part 1, 74—77 (англ.)

Алкалоиды извлекают встряхиванием порошкообразного сырья с водн. взвесью сильно кислых катионообменных смол, напр. Dowex 50-X. Алкалоиды элюируют метанольным р-ром NH_3. Элюат очищают от неалкалоидных примесей пропусканием через высокопористую анионообменную смолу, напр. Dowex 1-X, и определяют алкалоиды УФ-спектрографией. Метод обеспечивает более полную экстракцию и требует меньшей затраты времени, чем обычные методы. Л. Стругач

18967. Об определении общего количества алкалоидов в корне ***Rauwolfiae.*** **Нёйвальд, Логес** (Über eine Gesamtalkaloidbestimmung in Radix Rauwolfiae. Neuwald F., Loges W.), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 4, 226—231 (нем.)

Из 27 алкалоидов (I) *Rauwolfia serpentina* лишь некоторые обладают необходимым действием. Метод Британской Фармакопеи и другие методы определения общего содержания указанных I плохо характеризуют наличие активных I. Приводится метод с разб. CH_3COOH, лишенный указанных недостатков. Описаны методы определения, даны таблицы опытов. См. также РЖХим, 1954, 46887. М. Вейн

18968. Оценка сухих стеблей некоторых видов мака на содержание в них морфия. Бейерова, Павельчик (Ocena słomy niektórych odmian maku lekarskiego pod względem zawartości morfiny. Bayerowa H., Pawełczyk E.), Farmacja polska, 1955, 11, № 3, 49—52 (польск.)

Морфий (I) экстрагировали из 16 видов польского мака, очищали и определяли фотометрически. Лишь 2 вида имели содержание I в пределах 0,3—0,5%. Лучшие результаты дает вид КМ-Н107: содержание I — 0,326%; средний вес семян 10-ти растений 152,3 *г*; средний вес сухих стеблей 10-ти растений 110,6 *г*. Я. Штейнберг

18969. Определение содержания тропиновых алкалоидов в настойках и экстрактах. Дембская (Oznaczanie zawartości alkaloidów tropinowych w nalewkach i wyciągach. Dębska Wanda), Farmacja polska, 1953, 9, № 9, 227—230 (польск.)

На основе оценки различных фармакопейных способов определения тропановых алкалоидов в настойках и экстрактах предложена следующая методика, обеспечивающая точность и быстроту выполнения: 50 *г* настойки упаривают до объема 3—4 *мл*, добавляют 100 *г* бензола, 5 *мл* 10%-ного р-ра NH_4OH, встряхивают и отстаивают. 50 *г* экстракта (соответствует 25 *г* настойки) упаривают и сушат досуха при 90—100°. Сухой остаток переносят в делительную воронку (3×10 *мл* бензола), добавляют 10 *мл* воды, 10 *мл* 0,05 н. HCl и встряхивают. Кислую жидкость сливают, фильтруют, добавляют 1 *мл* воды. Бзл.-слой промывают (3×10 *мл* H_2O), промывной водой споласкивают фильтр и присоединяют ее к кислому фильтрату. Титруют 0,05 н. р-ром щелочи с метиловым красным. Аналогично анализируют экстракты (навески: для *Extractum fluidum* — 10 *г*, для *Extractum siccum* — 5 *г*). Длительность анализа $\sim$3 часа. Я. Штейнберг

18970. Фотометрическое определение g-строфантина наряду с инвертным сахаром в водных растворах после встряхивания с этиловым спиртом. Рихтер (Die photometrische Bestimmung von g-Strophanthin neben Invertzucker in wäßrigen Lösungen nach Ausschüttelung mit Äthylalkohol. Richter J.), Pharmazie, 1956, 11, № 6, 390—391 (нем.)

К водн. р-ру g-строфантина (I), содержащему инвертный сахар, добавляют спирт и р-р пересыщают K_2CO_3, чем достигают переведения I из водн. в спирт. фазу. Конц-ию I (в 1 *мг*/100 *мл*) определяют фотометрически в присутствии 0,25%-ного р-ра пикриновой к-ты и 2,5%-ного р-ра NaOH, умножая полученную величину экстинкции на 4,35. М. Колосова

18971. Осциллополярографическое исследование ареколина, пиперина, рицина, бруцина и стрихнина. Паррак (Oscilopolarografická štúdia arekolínu, piperínu, ricínu, brucínu a strychnínu. Parrák Vojtech), Českosl. farmac., 1956, 5, № 2, 84—87 (слowац.; рез. русск., англ., нем.)

Экспериментально установлена возможность исследования осциллополярографич. методом следующих алкалоидов: в кислой среде — пиперина и рицина, в щел. среде — ареколина, бруцина и стрихнина. Эти алкалоиды образуют разные пики при кривых функции $dV/dt = f$. Гидролиз пиперина в кислой среде, в зависимости от времени его проведения, дает различные результаты на осциллополярограммах. Приведены графики. Л. Михельсон

18972. Флуорометрический анализ резерпина. Дешен (A fluorometric assay of reserpine. Dechene Earl B.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 11, 657—660 (англ.)

Показано, что интенсивность флуоресценции резерцина (I) в 28 раз больше, чем флуоресценция равного кол-ва материала, содержащего водорастворимые алкалоиды *Rauwolfia serpentina.* Установлено, что интенсивность флуоресценции р-ров I в УФ-свете увеличивается почти в 10 раз при нагревании с H_2O_2. Интенсивность флуоресценции пропорциональна конц-ии I в р-ре. Метод позволяет определять 0,2 γ I в 10 *мл* р-ра. Флуорометрич. метод применяется для определения I в таблетках, содержащих рутин, аскорбиновую к-ту, теофиллин, а также в порошкообразном экстракте из *Rauwolfia seprentina.* Л. Гольдберг

18973. Анализ наркотиков. III. Идентификация атропина и скополамина в препаратах для инъекции, содержащих опий-атропин (или скополамин). Сакураи, Тиба (麻樂類の分析·第3報. 麻樂製劑中のアトロピン及びスコポラミンの檢出. 櫻井寛, 千葉繁治), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1955, 75, № 1, 106—108 (японск.; рез. англ.)

Разработан метод идентификации атропина (I) или скополамина (II) в р-рах для инъекций, содержащих опий-I или -II. Подщелачиванием р-ром NH_3 парентерального р-ра осаждают папаверин, наркотин и большую часть морфина, отфильтровывают, фильтрат экстрагируют эфиром, причем растворяются в органич. р-рителе кодеин и I или II, которые выделяют реактивом Мармса и идентифицируют р-цией Витали; I нельзя определять описанным методом в препаратах для инъекций, содержащих кроме него эйкодал и гидрокотарнин; в этом случае эйкодал сначала осаждают прибавлением к парентеральному р-ру 2,4-динитрофенилгидразина, затем добавляют ацетон для осаждения избытка реактива и центрифугируют. Прозрачный р-р экстрагируют бензолом, в который переходят I и гидрокотарнин; I и гидрокатарнин разделяют с помощью хроматографии на бумаге, полосу I экстрагируют метанолом и идентифицируют р-цией Витали. Ю. Вендельштейн

18974. Колориметрическое определение компонентов смеси ацетилсалициловой кислоты, ацетофенетидина и кофеина. Панкрац, Банделин (The colorimetric determination of the individual components of acetylsalicylic acid, acetophenetidin and caffeine mixtures. Pankratz R. E., Bandelin F. J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 6, 364—366 (англ.)

Для проведения анализа ацетилсалициловую к-ту (I) отделяют в виде водн. р-ра Na-соли после распределения компонентов между $CHCl_3$ и р-ром $NaHCO_3$. Далее I гидролизуют спирт. щелочью и после обра-

ботки $Fe(NO_3)_3$ определяют салицилат при 525 *мμ*. Кол-во I получают умножением на 1,3043. Ацетофенетидин (II) в смеси с кофеином (III) подвергают гидролизу и полученный *п*-фенетидин диазотируют и сочетают с β-нафтолом. Конц-ию фенетидина определяют при 470 *мμ* и пересчитывают на II, умножая на 1,033. III при обработке фосфорномолибденовой к-той образует осадок, который спектрофотометрируют в ацетоне при 440 *мμ*. Гидролиз I и II можно проводить одновременно и затем анализировать I, II и III как описано. Предложенный метод предусматривает отделение только I при определении компонентов и дает воспроизводимые результаты.

М. Колосова

18975. Предложение по количественному определению хлора в хлорамфениколе для дополнения к Германской Фармакопее. 6 изд. Хедикке, Шмид (Vorschlag zur maßanalytischen Bestimmung des abspaltbaren Chlors in Chloramphenikol für den Nachtrag zum DAB. 6. Hädicke M., Schmid G.), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, **95**, № 10, 387—388 (нем.)

Хлорамфеникол (0,1 *г*) кипятят 15 мин. с 23 *мл* 25%-ного р-ра NaOH и 10—15 *мл* H_2O, затем после подкисления HNO_3 прибавляют 20 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ и оттитровывают его избыток по Фольгарду; 1 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ соответствует 0,003546 *г* хлора.

О. Магидсон

18976 Д. Изучение влияния липидов на количество перекисей, образующихся под влиянием фотосенсибилизированной окиси цинка (в медицинских пастах). Блубо (A general study of the effects of lipids upon the quantity of peroxides produced by photosensitized zinc oxide. Blubaugh Frederick Claire. Doct. diss. Ohio State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2242 (англ.)

18977 Д. Производные альфа-аминокислот как медицинские агенты. Ланг (Derivatives of alpha amino acids as medicinal agents. Lange Winthrop Everett. Doct. diss. Univ. Wisconsin, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2419 (англ.)

18978 П. Бактериостатические соединения. Шпениг, Вейкман (Verfahren zur Herstellung von bakteriostatisch wirksamen Verbindungen. Spänig Hermann, Weickmann August) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 944729, 21.06.56

Предлагаются в качестве бактериостатич. препаратов соединения, получаемые р-цией в-в общей ф-лы: A—CHR—B (A — циклоалифатич. или же связанный через атом C гетероцикл, B — циклоалифатич., ароматич. или связанный через атом C гетероцикл, R — галоид) с пирролидином (I) или пиперидином или их замещенными по C производными. Взбалтывают в автоклаве 12 час. при 150° 35 ч. циклогексилфенилхлорметана с 70 ч. пирролидина. Отгоняют в вакууме избыточный I, из остатка выделяют водн. р-ром NaOH основание, промывают водой и подвергают фракционированной перегонке в вакууме. Выход циклогексилфенилпирролидинометана 22 ч. (55,6%), т. кип. 166—170°/9 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 265°. Кипятят 121 ч. камфилфенилхлорметана с 150 ч. I 24 часа. Выделяется в виде масла 70 ч. хлоргидрата I, р-р фракционируют перегонкой. Перегон обрабатывают избытком горячей 5%-ной HCl (к-та), отделяют нерастворившееся, при охлаждении р-ра кристаллизуется хлоргидрат камфилфенилпирролидинометана, т. пл. 244—245°; основание, т. кип. 218—220°/18 *мм*. Выход 72 ч. (52,6%). Из 57 ч. фенил-(β-пиридил)-карбинола (т. кип. 183—188°/2 *мм*) получен хлоргидрат фенил-(β-пиридил)-хлорметана и нагрет с 255 ч. пиперидина 10 час. при 150° в автоклаве. После обработки выделен фенил-(β-пиридил)-пиперидинометан, т. кип. 172—178°/2 *мм*. Выход 48 ч. (62%). Аналогично получен *о*-толил-(β-пиридил)-хлорметан из *о*-толил-(β-пиридил)-карбинола (т. кип. 197—198°/6 *мм*) и введен в р-цию с I. Получен *о*-толил-(β-пиридил)-пирролидинометан, т. кип. 168—172°/2,5 *мм*. Выход 70%.

О. Магидсон

18979 П. Анестетики для ветеринарной практики. Кларк, Парри, Роз (Verfahren zur Herstellung tierärztliche Anästhetica. Clark George Harold, Parry Herbert Butler, Rose Francis Leslie) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 943967, 7.06.56

Устойчивые водн. дисперсии для указанных целей получают смешиванием с водой 100 ч. 2-(β-нафтокси)-этанола (I) и 5—75 ч. одного или нескольких барбитуратов общей ф-лы: COCRR'CONHC(=X)NR'' (кольцо) (R и R' — углеводородные радикалы, R''—H, углеводородный радикал, X—O, S) в виде свободной к-ты, смешивают с диспергирующим средством, как динафтилметандисульфонат Na (II), и хлопьеобразующим средством как метилцеллюлозокарбоксилат Na (III). К дисперсии могут быть добавлены консервант — хлоркрезол и антикоагулянт — цитрат Na. Напр., нагревают 10 ч. I до 85—90° и смешивают с 3 ч. 5-циклогексен-2-ил-5-аллил-2-тиобарбитуровой к-ты (IV). Сплав быстро размешивают с избытком холодной воды, чтобы образовалась тонкая суспензия, отфильтровывают, растирают осадок в р-ре 0,125 ч. II в 35 ч. H_2O до средней величины частиц 30 μ. К дисперсии прибавляют р-р 1 ч. цитрата Na, 0,5 ч. III, 0,1 ч. хлоркрезола и 54 ч. воды. Вместо II можно применить 0,125 ч. продукта конденсации цетилового спирта с 30 мол. ч. окиси этилена. Вместо 3 ч. IV можно взять 2 ч. 5,5'-диэтилбарбитуровой к-ты или 2 ч. 5-этил-5-(1-метилбутил)-барбитуровой к-ты.

О. Магидсон

18980 П. Способ очистки фенацетина. Рихтер, Штрибель, Дориас (Verfharen zur Reinigung von Phenacetin. Richter Adolf, Striebel Hans, Dorias Heinz) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 10057, 11.07.55

Перед очисткой фенацетина (I) перекристаллизацией, насыщ. при нагревании р-р сырого I фильтруют через поверхностноактивную ионообменную синтетич. смолу с особенно широкой решеткой, активность и размеры пор которой обеспечивают полное обесцвечивание при быстром фильтровании. Пример: 1000 объемн. ч. насыщ. при кипении р-ра I, мутного и окрашенного в коричнево-фиолетовый цвет отсасывают через обогреваемый горячей водой фильтр непосредственно в высокий фильтр, наполненный 40 объемн. ч. синтетич. смолы, полученной конденсацией *м*-фенилендиамина с небольшим кол-вом CH_2O при большом разбавлении и промытой 1%-ным р-ром NaOH и дистил. водой для удаления следов хлоридов. Во избежание всплывания смолы накладывают дырчатую керамиковую плитку, фильтруют со скоростью 12000 объемн. ч. р-ра I в час. Путем периодич. медленного размешивания и непрямого охлаждения фильтрата достигают образования тонких однородных кристаллов, которые тотчас отфильтровывают. Если принять степень белизны (СБ) I, получаемого по патентуемому способу, за 100, то СБ I, получаемого очисткой активированным углем, отвечает 92.

Ю. Вендельштейн

18981 П. Получение эфиров. α-β диаминопропионовой к-ты. Годфруа (Process for the production of α-β diaminopropionic acid esters. Godefroi

Erik F.) [Parke Davis & Co.]. Пат. США 2738363, 13.03.56

Восстановление эфира цианоксимуксусной к-ты ф-лы $HON{=}C(CN){-}COOR$ (I) (R — алкил, содержащий 4 атома С) H_2 в безводн. алифатич. спирте в присутствии Pt-катализатора и $\geqslant 2$ эквив. минер. к-ты на 1 моль указанного эфира получают соль эфира α-β диаминопропионовой к-ты ф-лы $NH_2CH_2(NH_2)CHCOOR \cdot 2HX$ (II) (HX — один эквив. минер. к-ты). II может быть выделена, как таковая, но, поскольку, в свободной основной форме эфиры α,β-диаминопропионовой к-ты крайне неустойчивы, то, предпочтительно, выделять их в виде солей. Оптимальные условия р-ции 3,5—4,5 *атм* и 50—55°. Pt-катализатор применяются в виде металлич. Pt, Pt-черни, или окисла Pt. Р-цию ведут в спиртах, применяя предпочтительно спирт, соответствующий алкильной части исходного эфира; в качестве к-ты от 3 до 6 *экв* любой безводн. минер. к-ты. 19,9 *г* этилцианоксимацетата растворяют в 250 *мл* абс. этанола, содержащего 30 *г* безводн. HCl и гидрируют с 1,8 *г*. PtO_2 (III) при 50—55° и давл. H_2 4,5 *ат* и встряхивают. Когда поглощение H_2 прекратится, реакционную смесь охлаждают, фильтруют, осадок обрабатывают 150 *мл* горячего 95% этанола, фильтруют, фильтрат охлаждают, выпавшие кристаллы отделяют, маточный р-р упаривают и, добавив 20 *мл* этанола, опять отделяют выпавшие кристаллы ф-лы II ($R{-}CH_2CH_3$, $HX{-}HCl$), т. пл. 164,5—165°. Чтобы получить α,β-диаминопропионовую к-ту в форме соли, растворяют 4,1 *г* II ($R{-}CH_2CH_3$, $HX{-}HCl$) в 40 *мл* 1 н. HCl, кипятят 3 часа, охлаждают, прибавляют 160 *мл* абс. этанола, полученную смесь концентрируют, удаляя 40 *мл* р-рителя, остаток охлаждают, фильтруют и сушат монохлоргидрат α,β-диаминопропионовой к-ты, т. пл. 236—237°. По этому методу, при 60° и 3,5 *ат*, применяя в качестве р-рителя такие же кол-ва соответствующих спиртов, получают: II ($R{-}CH_3$, $HX{-}HCl$) [12,8 *г* I (R — метил), 20 *г* безводн. HCl, 1,5 *г* III]; II ($R{-}CH_2CH_2CH_3$, $HX{-}HBr$) [15,6 *г* I (R — пропил), 24 *г* безводн. HBr, 2 *г* III]; II ($R{-}CH_2CH_2CH_2CH_3$, $HX{-}HCl$) [17,0 *г* I (R — бутил), 20 *г* безводн. HCl, 1,5 *г* III]. α,β-Диаминопропионовая к-та и ее производные используются, как полупродукты для синтеза и как бактериостатич. в-ва.

И. Дорман

18982 П. **α-(2,4,6-Трийодфенокси)-фенилуксусная кислота** (Verfahren zur Herstellung von α-(2,4,6-Trijodphenoxy)-phenylessigsäure) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 291041, 1.09.53 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 15, 10780 (англ.)]

$2,4,6\text{-}J_3C_6H_2OCH(C_6H_5)COOH$ (I), которая, также как и соли, обладает рентгеноконтрастными свойствами, получается гидролизом алкильного или арильного эфира, амида или нитрила I. 20 *г* этилового эфира I, т. пл. 93—94°, полученного конденсацией $C_6H_5CHClCOOC_2H_5$ с $2,4,6\text{-}J_3C_6H_2ONa$ в среде C_2H_5OH, гидролизуют кипячением в течение 3 час. с 200 *мл* 50%-ного C_2H_5OH, содержащего 20 *г* NaOH, р-р разбавляют водой, охлаждают, подкисляют 18%-ной HCl. Осадок очищают пересаждением из водн. р-ра $NaHCO_3$ или кристаллизацией из C_2H_5OH. Получают I, т. пл. 170—171°. Продукт хорошо растворяется в разб. щелочах.

Б. Фабричный

18983 П. **Амиды салициловой кислоты, замещенной фенильным радикалом. Сахуин, Фост, Джулс** (Phenyl-substituted salicylamides. Sahyun Melville, Faust John A., Jules Leonard H.) [Cutter Lab., Inc.]. Пат. США 2744916, 8.05.56

Хлорангидриды и эфиры салициловой к-ты (I, к-та) или аналогичные производные 2-алкокси-, 2-оксиалкокси- и 2-алкеноксибензойной к-ты, замещенные в положениях 3, 4 и 5 бензольного цикла фенильным радикалом вводят в р-цию с вторичными алифатич. или циклоалифатич. аминами и получают амиды указанных выше к-т, отличающиеся низкой токсичностью и обладающие анальгетич. и угнетающим центральную нервную систему действием. Смесь 0,1 моля 3-фенил-1 (Ia), 0,125 моля $(CH_3)_2SO_4$, 0,125 моля $NaHCO_3$ и 100 *мл* сухого ацетона кипятят 20 час., отгоняют р-ритель, к остатку прибавляют 200 *мл* воды и извлекают эфиром; получают метиловый эфир Ia (II), выход 80%, т. кип. 145—148°/1 *мм*, т. пл. 59—60° (из CH_3OH). К р-ру CH_3ONa (из 2,3 *г* Na и 100 *мл* CH_3OH) прибавляют 0,1 моля II, после прибавления 100 *мл* толуола отгоняют CH_3OH, прибавляют 0,1 моля $(CH_3)_2SO_4$, кипятят ~20 час. прибавляют эфир и обрабатывают разб. р-ром Na_2CO_3; из эфир. р-ра получают $(2\text{-}CH_3O)(3\text{-}C_6H_5){-}C_6H_3COOCH_3$ (III, к-та), выход 59%, т. кип. 140—142°/1 *мм*. Смесь 0,6 моля Ia, 0,6 моля C_6H_5OH и 0,2 моля $POCl_3$ нагревают при 110—120° до прекращения выделения HCl и выливают в 500 *мл* воды; получают фениловый эфир Ia (IV), выход 60%, т. пл. 95—96°. Аналогично из 64,2 *г* 4-фенил-1 (Iб) и 128,5 *г* 5-фенил-1 (Iв) получают фениловые эфиры Iб (V), выход 54 *г*, т. пл. 114—115°, и Iв (VI), выход 96 *г*, т. пл. 95—97°. Смесь 0,2 моля $(2\text{-}CH_3COO)(3\text{-}C_6H_5)C_6H_3COOH$ (VII), 0,6 моля $SOCl_2$ и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 8 час. и упаривают в вакууме; получают хлорангидрид VII (VIII), который применяют в неочищ. виде (в диоксановом р-ре) при получении амидов. Смесь 0,1 моля IV, 0,15 моля NaOH, 0,1 моля CH_2ClCH_2OH и 200 *мл* воды нагревают 8 час. при 90—100° и извлекают $CHCl_3$; получают $(2\text{-}HOCH_2CH_2O)(3\text{-}C_6H_5)C_6H_3COOC_6H_5$ (IX, к-та IXa). Смесь 0,1 моля IV, 0,1 моля $CH_2{=}CHCH_2Cl$, 0,01 моля KJ, 0,1 моля K_2CO_3 и 150 *мл* сухого ацетона кипятят 8 час., прибавляют 600 *мл* разб. р-ра NaOH и извлекают эфиром (100 *мл* × 3); получают $(2\text{-}CH_2{=}CHCH_2O)(3\text{-}C_6H_5)C_6H_3COOC_6H_5$ (X, к-та Xa). Смесь 0,3 моля 25%-ного водн. р-ра $NH(CH_3)_2$ и 0,15 моля V нагревают 17 час. при 85—95°, разбавляют водой, отгоняют фенол и избыток $NH(CH_3)_2$ и остаток подкисляют разб. HCl; получают диметиламид Iб, выход 86%, т. пл. 165—166° (из *изо*-C_3H_7OH). В близких условиях, р-цией VI, IV, IX, X и фенилового эфира III с $NH(CH_3)_2$ получают диметиламид Iв, выход 67%, т. пл. 171—172° (из водн. *изо*-C_3H_7OH), диметиламид Ia, выход 47%, т. пл. 76—77° (из водн. CH_3OH), диметиламид IXa, диметиламид Xa и диметиламид III, т. пл. 76—77°. Смесь 0,2 моля IV и 0,3 моля пирролидина (XI) нагревают 4 часа при 190—195° и отгоняют фенол и избыток XI; получают пирролидид Ia, выход 73%, т. пл. 80—81° (из CH_3OH). К охлажд. льдом р-ру 0,08 моля пиперидина в 20 *мл* диоксана прибавляют при размешивании р-р 0,039 моля VIII в диоксане, нагревают до ~ 20°, разбавляют водой, извлекают эфиром, эфирную вытяжку промывают р-ром $NaHCO_3$, упаривают, остаток кипятят 3 часа с р-ром 0,15 моля NaOH в 100 *мл* воды и 50 *мл* CH_3OH, фильтруют и подкисляют HCl (к-той); получают пиперидид Ia, выход 38%, т. пл. 111—112° (из водн. *изо*-C_3H_7OH). Р-цией VIII с $NH(C_2H_5)_2$ в диоксане, после обработки продукта р-ции р-ром $NaHCO_3$, получают диэтиламид Ia, выход 48%, т. пл. 90—91° (из водн. CH_3OH).

А. Травин

18984 П. **Аминобензолсульфамиды** (Manufacture of amino-benzene-sulphonamides) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 730949, 1.06.55

Патентуются 6-(*п*-аминобензолсульфамидо)-3-галоид-I (I-пиридазин, галоид — Cl или Br) и их соли, получаемые обычными методами получения *п*-аминобензолсульфамидов, в частности: 1) 6-(*п*-аминобензолсульфамидо)-3-хлор-I получают гидролизом р-ром

NaOH продукта р-ции 3-хлор-6-амино-I с *n*-карбэтоксиаминобензолсульфохлоридом (II) или нагреванием 3,6-дихлор-I и *n*-аминобензолсульфамида с K_2CO_3; 2) 6-(*n*-аминобензолсульфамидо)-3-бром-I — нагреванием 3-бром-6-амино-I с II в присутствии C_5H_5N и гидролизом продукта р-ции р-ром NaOH. 3-хлор-6-амино-I получают нагреванием 3,6-дихлор-I с NH_4OH под давлением, а дихлорпроизводное — действием $POCl_3$ на 3,6-диокси-I, 3-бром-6-амино-I и 3,6-дибром-I получают аналогичным путем из 3,6-диокси-I с применением PBr_3 в качестве агента бромирования. Я. К.

18985 П. Способ получения *d*-N-диэтил-N′-(2-тетрагидро-1,2,3,4-нафтил)-гликоколламида. Бове, Беттоло (Verfahren zur Herstellung von d-N-Diäthyl-N′-(2-tetrahydro-1,2,3,4-naphthyl)-glykokollamid. Bovet Daniele, Bettolo G. B. Marini) [Farmaceutici Italia Soc. An.]. Пат. ФРГ 944950, 28.06.56

Для выделения *d*-N-диэтил-N′-(2-тетрагидро-1,2,3,4-нафтил)-гликоколламида из рацемич. смеси из последней получают соль с оптически активной к-той, расщепляют соль на оптич. антиподы и *d*-соединение выделяют фракционированной кристаллизацией из р-рителя. 26 *г* *dl*-основания растворяют в 50 *мл* абс. спирта и обрабатывают р-ром 15 *г* *d*-винной к-ты в 50 *мл* абс. спирта. К еще тепловатому р-ру прибавляют небольшими порциями при перемешивании 600 *мл* этилацетата. Выпадает вязкая масса, к которой прибавляют несколько кристаллов *d*-тартрата *d*-основания для ускорения кристаллизации, и оставляют стоять 12—24 часа в холодильнике. Перемешивание массы стеклянной палочкой ускоряет выделение кристаллов. Иногда кристаллизация задерживается на несколько дней. Тогда рекомендуется дать жидкости осесть, смолообразный осадок промыть безводн. эфиром и высушить на воздухе. Получают порошкообразную массу (36 *г* вместо 41 *г* теорет.) с т. пл. 120—125°, правовращающую. Из маточного р-ра выделяют левовращающий продукт. Сырой продукт растворяют в абс. спирте, фильтруют с нагреванием и дают кристаллизоваться. В этих условиях *d*-тартрат *l*-основания находится в р-ре, а *d*-тартрат *d*-основания, трудно растворимый в холодном спирте, выкристаллизовывается. Повторяют кристаллизацию сперва из абс. спирта, потом из 95%-ного спирта до тех пор, пока не получат кристаллы с постоянной величиной вращения. Чистый *d*-тартрат *d*-основания имеет $[\alpha]D$ +38° и т. пл. 162°. Из маточного р-ра при упаривании в вакууме получают *d*-тартрат *l*-основания, т. пл. 150°; $[\alpha]^{20}D = -25°$. Такой же продукт получают осаждением маточного р-ра избытком этилацетата или эфира. Л. Михельсон

18986 П. Основные производные 4-циклогексилциклогексанона и их получение. Вальтер (Basic derivative of 4-cyclohexylcyclohexanone and process for the manufacture thereof. Walter Max) [Hoffmann. La Roche Inc.]. Пат. США 2731498, 17.01.56

4-диклогексилциклогексанон в кол-ве 365 вес. ч. растворяют в 1000 объемн. ч. абс. спирта, смешивают с $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ 82 вес. ч. и в течение 10 час. добавляют 10 порциями 30 вес. ч. параформальдегида, нагревают с обратным холодильником, спирт отгоняют, остаток растворяют в 500 объемн. ч. воды и 500 объемн. ч. эфира. Светлый водн. слой подщелачивают NH_4OH по фенолфталеину и экстрагируют эфиром (по 200 объемн. ч.). Эфирные р-ры объединяют, сушат Na_2SO_4 и добавлением спиртовой HCl выделяют хлоргидрат 2-диметиламинометил-4-циклогексилциклогексанона, т. пл. 105° (из сп.-эф.). Последний может применяться при лечении грибковых заболеваний в виде 0,0001—0,001% р-ра, мази или порошка с наполнителем (тальк, SiO_2). Ю. Голынец

18987 П. Способ получения терапевтически активной соли трехвалентного железа и этилендиаминтетрауксусной кислоты. Циммер (Verfahren zur Herstellung therapeutisch wirksamer Eisen-(III)-Salze der Äthylendiaminotetraessigsäure. Zimmer Paul). Пат. ГДР 12207, 1.10.56

В р-р 32,44 *г* безводн. $FeCl_3$ или 54,6 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 1 *л* дистил. воды постепенно, при размешивании вносят фильтрованный р-р 22 *г* безводн. Na_2CO_3 (или соответствующего кол-ва K_2CO_3), добавляют для полноты осаждения р-р 12 *г* Na_2CO_3 в $\sim$150 *мл* воды, разбавляют до 2 *л* дистил. водой, хорошо размешивают, дают отстояться, декантируют (или отсасывают), осадок $Fe(OH)_3$ повторно промывают водой, размешивают (во влажном состоянии) с 600—800 *мл* чистой воды, нагревают до кипения и постепенно, при размешивании прибавляют вычисленное кол-во этилендиаминтетрауксусной к-ты (до pH 7). Получают вишнево-красный р-ром соли $(C_{10}H_{12}O_8N_2Na_2)_3Fe_2$. Р-р применяют для инъекции после соответствующего разбавления непосредственно или выделяют из него соль в кристаллич. состоянии. Р-р устойчив и при длительном хранении в ампулах не выделяет осадка. А. Травин

18988 П. Водорастворимые висмутовые соединения α-окси-α-фосфонопропионовой кислоты. Зегер, Котлер (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Wismutverbindungen der α-Oxy-α-phosphonopropionsäure. Seeger Ernst, Kottler August) [Karl Thomas Gm. b. H.]. Пат. ФРГ 945236, 12.07.56

Водорастворимые висмутовые соединения α-окси-α-фосфонопропионовой к-ты (I) получают р-цией висмутовой соли, окиси или гидрата окиси Bi и I и обработкой полученных Bi-соединений I, гидратами окисей или карбонатами щел. металлов, NH_3 или аминами. Р-цию ведут в присутствии р-рителя или суспендирующего в-ва. Для выделения растворимого соединения из водн. р-ров применяют смешивающиеся р-рители. Пример. 24,2 *г* (0,05 моля) нитрата висмута, содержащего кристаллич. воду, растворяют в 100 *мл* 50%-ной CH_3COOH при слабом нагревании. По охлаждении этот р-р медленно при перемешивании приливают к 8,5 *г* (0,05 моля) I, растворенной в 50 *мл* воды, и перемешивают. Висмутовое соединение I отсасывают и отмывают водой от нитрата. Влажный осадок суспендируют в небольшом кол-ве воды и при перемешивании приливают разб. р-р NaOH до получения pH среды 7. Р-р вливают в спирт, при этом Na-соль висмутового соединения I выпадает в кристаллич. виде. Выход 13,5 *г*; содержание Bi 57,2%. Приведено еще 7 примеров получения растворимых Bi-соединений I с применением вместо NaOH—Na_2CO_3, KOH, NH_4OH; в качестве р-рителей — глицерина, этиленгликоля, водн. р-ра маннита; вместо нитрата — ацетата висмута. Л. Михельсон

18989 П. Мышьяковистые соединения и способ их получения (Arsenical compounds and processes for their preparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 738040, 5.10.55

Соединения ф-лы (I): *n,n′*-$XC_6H_4—N(R)CH_2CH_2N(R)C_6H_4X$, где X = AsO или AsO_3H_2, R — насыщ. или ненасыщ. алкил с $\leqslant$ 3 атомами C, получают из $AsCl_3$ и $C_6H_5N(R)CH_2CH_2 \cdot N(R)C_6H_5$ или $C_2H_4Br_2$ и XC_6H_4NHR. Дихлорарсин, полученный по 1-й р-ции, превращают, действуя основанием (NaOH), в арсенон, который можно окислить H_2O_2 в арсиновую к-ту. Последнюю можно восстановить в арсенон действием, напр., SO_2 и KJ. I применяют в амебоцидных препаратах. Напр. из $C_6H_5(CH_3)NCH_2CH_2N(CH_3)C_6H_5$ и $AsCl_3$ получают *n,n′*-$AsOC_6H_4(CH_3)NCH_2CH_2N(CH_3)C_6H_4OAs$. После завершения р-ции продукт выделяют действием NaOH и $CHCl_3$. Ю. Голынец

18990 П. Органические соединения ртути и способ их получения (Organomercury compounds and process for preparing same) [Lakeside Labs., Inc.]. Англ. пат. 730628, 730629, 25.05.55

Получение соединений общей ф-лы $H_2NCONHCH_2CH(OR)CH_2HgX$ (I), где R — алкил, а X—N-остаток N^7-теофиллина, N-сукцинимида или N-фталимида (пат. 730628) или же R—H или алкил, а X — остаток алкилтиолкарбоновой к-ты (или ее щел. соли), причем атом S непосредственно связан с атомом Hg (пат. 730629), обработкой в 1-м случае водн. р-ра соединения общей ф-лы I (X—OH, R — алкил) теофиллином, сукцинимидом или фталимидом, а во 2-м случае обработкой водн. р-ра соединения общей ф-лы I (R—H или алкил, X — галоид) алкилтиолкарбоновой к-той. В качестве примеров описано получение 3-сукцинимидо- и 3-фталимидомеркур-2-метоксипропилмочевин и 3-уреидо-2-метоксипропилмеркур-N^7-теофиллина (пат. 730628), 3-карбоксиметилтиомеркур- и 3-(α- карбокси-*н*-бутил-*α*-тио)- меркур -2-метокси-1-уреидопропана и 3-карбоксиметилтиомеркур-2-бутоксипропилмочевины (пат. 730629). Я. Кантор

18991 П. Сульфонилоксиэфиры β-аминоалкоголей. Гейсман (Sulfonyloxy esters of β-aminoalcohols. Geissman Theodore A.) [Smith, LkKline & French Lab.]. Пат. США 2734068, 7.02.56

Обладающие симпатолитич. свойствами в-ва общей ф-лы: $R'R''NCH_2CH_2OSO_2RHOSO_2R$ (R′ — аралкил, алкильная часть которого имеет ⩽3 атомов C, а в цикле могут быть заместители CH_3, CH_3O, галоид; R″ — низший алкил, бензил, который может иметь в цикле те же заместители; R — низший алкил, нафтил, C_6H_5, который может иметь те же заместители). Эти в-ва получают р-цией Ag-солей сульфоновых к-т с галогенидами, образующимися при действии галоидного тионила на β-аминоалкоголь. Кипятят свыше 12 час. смесь 18 *г* хлоргидрата дибензил-β-хлорэтиламина (I) с 70 *г* $C_6H_5SO_3Ag$ в 200 *мл* сухого ацетона (А). Холодный р-р фильтруют через целит, остаток промывают несколько раз А, р-р концентрируют и прибавляют до помутнения сухого эфира. Выделяют бензолсульфонат дибензил-β-аминоэтилового эфира (II) бензолсульфокислоты, т. пл. 119—120,5° (из А). Аналогично образуется *n*-толуолсульфонат II *n*-толуолсульфокислоты, т. пл. 144—146°. Из 2 *г* I и 5 *г* β-$C_{10}H_7SO_3Ag$ в 50 *мл* метилэтилкетона получают β-нафталинсульфонат II β-нафталинсульфокислоты, т. пл. 125—127° (с 1 мол. ацетона). Аналогично при 48-часовом кипячении получают *n*-бромбензолсульфонат II *n*-бромсульфокислоты. Р-р 5 *г* хлоргидрата α-нафтилметил-этил-β-хлорэтиламина и 7,6 *г* NaJ кипятят 16,5 час. в 150 *мл* А, после отделения осадка и сгущения до 50 *мл* выделяют по охлаждении йодгидрат α-нафтилметил-этил-β-йодэтиламина (III), т. пл. 166,5—167° (из абс. сп.). Смесь 13 *г* III и 18 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3Ag$ кипятят 48 час. в 200 *мл* метилэтилкетона, выделяют *n*-толуолсульфонат этил-(α-нафтил)-метил-β-аминоэтилового эфира *n*-толуолсульфокислоты, т. пл. 103,5—105°. Далее описаны: метаносульфонат II метансульфокислоты, *н*-пропансульфонат II *н*-пропансульфокислоты, *n*-метоксибензолсульфонат фенилэтилбензил-β-аминоэтилового эфира *n*-метоксибензолсульфокислоты, бензосульфонат ди-(*n*-толилметил)-β-аминоэтилового эфира бензолсульфокислоты, *n*-хлорбензолсульфонат ди-(*n*-метоксибензил)-β-аминоэтилового эфира *n*-хлорбензолсульфокислоты, *n*-бромбензолсульфонат ди-(*n*-хлорбензил)-β-аминоэтилового эфира *n*-бромбензолсульфокислоты, *n*-толуолсульфонат фенилизопропилбензил-β-аминоэтилового эфира *n*-толуолсульфокислоты, бензолсульфонат бензил- (3,4-диметоксифенилизопропил)- β-аминоэтилового эфира бензолсульфокислоты, β-нафталинсульфонат изобутилфенилизопропил-β-аминоэтилового эфира β-нафталинсульфокислоты, бензолсульфонат *н*-гептилбензил-β-аминоэтилового эфира бензолсульфокислоты, бензолсульфонат этил-(*м*-хлорбензил)-β-аминоэтилового эфира бензолсульфокислоты, этансульфонат изопропилбензил-β-аминоэтилового эфира этансульфокислоты. О. Магидсон

18992 П. Эфиры диалкилсульфокислот и бутен-2-диола-1,4. Эрхарт, Хенниг (Verfahren zur Herstellung von Di-alkansulfonsäureestern des Buten-(2)-diol-(1,4). Ehrhard Gustav, Hennig Ingeborg) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ДРГ 952804, 22.11.56

1,4-Дигалоидбутен-2 вводят в р-цию с солями одновалентных металлов низших алкилсульфокислот в индифферентных р-рителях при < 30°. Р-цию целесообразно проводить в полярных р-рителях, не содержащих OH-группу, предпочтительно в CH_3CN. При использовании Ag-солей лучше работать с 1,4-дибромбутеном-2. Р-р 24 *г* 1,4-дибромбутена-2 в 200 *мл* CH_3CN обрабатывают 45 *г* CH_3SO_3Ag, встряхивают при ~20°, фильтруют, фильтрат упаривают досуха в вакууме при ~20°, получают 16 *г* диметансульфокислого эфира бутен-2-диола-1,4, т. пл. 102—103° (из CH_3OH). Получаемые диалкилсульфокислые эфиры бутен-2-диола-1,4 могут быть использованы в качестве лекарственных в-в (напр., для борьбы с опухолями). Г. Швехгеймер

18993 П. Комплексные соединения тяжелых металлов с α,α′-димеркаптоянтарной кислотой. Эмде (Verfahren zur Herstellung von Schwermetallkomplexverbindungen der α,α′-Dimercantobernsteinsäure. Emde Hans) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 949055, 13.09.56

Указанные в-ва, представляющие химиотерапевтич. интерес и пригодные в подходящих р-рителях для инъекций, получают, обрабатывая растворимые или нерастворимые соли тяжелых металлов, особенно галогениды Ag, Hg в водн. р-ре щел. солями α,α′-димеркаптоянтарной к-ты (I), и из образовавшихся щел. солей комплексных соединений прибавлением к-ты выделяют свободную I в комплексе с тяжелыми металлами. Суспендируют в воде 364 *мг* I, прибавляют р-р 442 *мг* $NaHCO_3$ в 5 *мл* H_2O, к полученному р-ру прибавляют 380 мг $HAuCl_4$ в 5 *мл* H_2O. Разб. к-той, напр. HCl, выделяют свободную Au-I-к-ту, которую промывают на центрифуге много раз H_2O, спиртом и сушат в эксикаторе. Содержание Au в препарате 36,2%. Р-р 795 *мг* (0,005 моля) $CuSO_4$ в 25 *мл* H_2O смешивают с р-ром 2,38 *г* (0,01 моля) тетра-Na-соли I в 20 *мл* H_2O получают коричнево-желтый прозрачный р-р, устойчивый по отношению к H_2S. К суспензии 5,9 *г* I в 10 *мл* H_2O прибавляют 10,9 *г* $NaHCO_3$ в 90 *мл* H_2O и затем 5,91 *г* AgCl, взбалтывают 1,5 часа, образуется прозрачный желто-коричневый р-р, устойчивый по отношению к конц. HCl (к-те) и NaOH, но не против H_2S. Разб. HCl (к-той) можно выделить свободную комплексную к-ту, содержащую 46,5% Ag. Водн. р-р тетра-Na-соли I при взбалтывании в течение 2 час. переводит Sb_2S_3 в устойчивый против H_2S р-р. О. Магидсон

18994 П. Эфиры тиенкарбаминовой кислоты. Мулл (Verfahren zur Herstellung neuer Thiencarbaminsäureester. Mull Robert P.) [CIBA-A.-G.]. Пат. ФРГ 946707, 2.08.56

Обладающие сильным противогельминтным, особенно против остриц, действием эфиры тиенкарбаминовой к-ты общей ф-лы $CH_2{=}CHCH_2OC_6N_4NHC(S)OR$ (I) могут быть синтезированы: а) р-цией соединений ф-лы $CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4N(X)C(S)Y$ (X—H; Y—NH_2-группа, атом галоида или тиогруппа) со спиртами R·OH или их алкоголятами (особенно активны C_4H_9-*н*-производные), б) при р-ции *n*-аллилоксианилина (II) с соединениями ф-лы ZC(S)OR (Z — атом галоида или тио-

группа; R — алкил, имеющий 2—4 атома С). Р-цию можно проводить как в присутствии, так и в отсутствие р-рителей и(или) катализаторов; взаимодействие II с производными угольной к-ты целесообразно проводить в инертных р-рителях [C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$]. К р-ру 15,1 *г* *n*-OHC_6H_4NCS в 34 *мл* 3 н. NaOH и 90 *мл* ацетона прибавляют при перемешивании порциями 12,1 *мл* $CH_2{=}CHCH_2Br$, перемешивают 1 час при 20° и 1 час при 100°, ацетон удаляют в вакууме, остаток экстрагируют эфиром, получают 11,8 *г* *n*-аллилоксифенилизотиоцианат (III), т. кип. 131—133°/0,9 *мм*. Смесь 10 *г* III и 50 *мл* *n*-C_4H_9OH кипятят 18 час., отгоняют избыток *н*-C_4H_9OH в вакууме, получают I (R = C_4H_9-*н*), т. пл. 47—49° (из петр. эф.). К р-ру 2,3 *г* Na в 19 *мл* абс. *н*-C_4H_9OH при перемешивании и охлаждении льдом прибавляют р-р 8 *мл* тиофосгена в 60 *мл* хлф, оставляют на 3 часа; р-р 15,25 *г* полученного выше $SC(OC_4H_9\text{-}n)_2$ и 29,8 *г* II в 100 *мл* бал. кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, получают 10,6 *г* I (R = *n*-C_4H_9). Р-р 5 *г* III в 10 *мл* абс. спирта прибавляют к р-ру 0,61 *г* Na в 4,6 *мл* абс. спирта, нагревают 5 мин. при 100°, оставляют на 2 часа, выливают в лед. воду, подкисляют разб. HCl, экстрагируют эфиром, получают 5,5 *г* I (R = C_2H_5), т. пл. 64—65° (из петр. эф.). Аналогично из р-ра 5 *г* III в 10 *мл* *н*-C_3H_7OH и р-ра 0,61 *г* Na в 6 *мл* *н*-C_3H_7OH получают 5,3 *г* I (R = C_3H_7-*n*), т. пл. 58—59° (из петр. эф.). К р-ру 0,61 *г* Na в 5,5 *мл* $CH_2{=}CHCH_2OH$ прибавляют р-р 5 *г* III в 10 *мл* $CH_2{=}CHCH_2OH$, нагревают 5 мин. при 100°, оставляют на 30 мин., прибавляют 100 *мл* безводн. эфира, р-р насыщают HCl (газом), выпаривают досуха в вакууме, остаток многократно экстрагируют безводн. ацетоном, ацетон удаляют в вакууме, получают 3,3 *г* I (R = $CH_2{=}CHCH_2$), т. пл. 65—66° (из CH_3OH-воды и петр. эф.). Смесь 20,8 *г* *н*-CH_2-$CHCH_2OC_6H_4NHC(S)NH_2$, 9 *мл* конц. HCl и 200 *мл* *н*-C_4H_9OH кипятят 30 час., охлаждают, добавляют лед. воду, экстрагируют эфиром, получают 5,3 *г* I (R = C_4H_9-*н*). Г. Швехгеймер

18995 П. *Бис*-четвертичные аммониевые соли. Уин, Ашли, Лидс (Bis-quaternary ammonium salts. Wien Ronald, Ashley Nicholson, Leeds William George) [May and Baker Ltd]. Пат. США 2731500, 17.01.56

Патентуются указанные соли ф-лы (I), катион которых имеет общую ф-лу $R_3\overset{+}{N}{-}A{-}B{-}\overset{+}{N}R_3$, где R — CH_3 или C_2H_5, A — циклогексил, связанный в положении 1 и 4, B — алкилен с ⩽ 8 атомами С, а анион из нетоксичной к-ты. В случае, когда все R — CH_3, а B — ди- или триметиленовая цепь, получаемые соединения являются ганглиоблокирующими препаратами, в частности циклогексилэтан-*4-ω-бис*-(триметиламмонийиодид) (II) и циклогексил-*н*-пропан-*4-ω-бис*-(триметиламмонийиодид) (III). Если B содержит 4, 5 или 6 атомов С, соединения обладают нейромышечной блокирующей активностью. Для получения I гидрируют нитрофенилалкилцианиды до аминоциклогексилалкиламина, который алкилируют и превращают в I. Гидрируют с 3 *г* катализатора Адамса 12 *г* ω-4-аминофенилэтиламина, полученного из *n*-нитрофенилацетонитрила, в 240 *мл* CH_3COOH. После обработки получают ω-4-аминоциклогексилэтиламин (IV), бесцветное с запахом камфоры масло, т. кип. 129°/19 *мм*, дипикрат, т. пл. 210—218° (разл.), дибензоильное производное, т. пл. 249—251°. К смеси 2,5 *г* IV в 15 *мл* CH_3OH и 3,7 *г* Na_2CO_3 прибавляют 10 *мл* CH_3J. После бурной р-ции кипятят 10 час., добавляя частями 35 *мл* CH_3OH. Выпаривают досуха, обрабатывают ацетоном и получают II, т. пл. 302—304° (из CH_3OH, разл.). Аналогично из ω-4-аминофенилпропиламина получают ω-4-аминоциклогексилпропиламин, т. кип. 136—138°/4 *мм*, дибензоильное производное, т. пл. 218—219°. С CH_3J в CH_3OH + Na_2CO_3 получают III, т. пл. 263° с разл. Далее описаны: ω-4-аминоциклогексил-*н*-бутиламин (V), т. кип. 133—136°/10 *мм*, выход 43%, дибензоильное производное, т. пл. 272—275°; из V получен циклогексил-*н*-бутан-4-ω-*бис*-(триметиламмонийиодид), т. пл. 280—282° (разл.); ω-4-нитрофенилвалериановая к-та превращена в амид (т. пл. 126—127°), который превращен в нитрил (т. пл. 43—44°), а из него гидрированием ω-4-аминофенил-*н*-амиламин, т. кип. 140—142°/0,5 *мм*, дибензоильное производное, т. пл. 148—149°, и ω-4-аминоциклогексил-*н*-амиламин, т. кип. 169—171°/20 *мм*, выход 25%; циклогексил-*н*-пентан-4-ω-*бис*-(триметиламмонийиодид); ω-4-аминофенил-*н*-гексиламин гидрируют в ω-4-аминоциклогексил-*н*-бутиламин, т. кип. 184—186°/22 *мм*, выход 20%, дибензоильное производное, т. пл. 205°, из него циклогексил-*н*-гексан-4-ω-*бис*-(триметиламмонийиодид), т. пл. 287° (из C_2H_5OH, разл.). О. Магидсон

18996 П. Способ получения *трео*-эфиров фенилсерина. Липп (урожд. Бредт-Завельсберг). Фрезе (Verfahren zur Herstellung von threo-Phenylserinestern. Lipp Maria (geb. Bredt—Savelsberg), Frese Emil) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948508, 6.09.56

Указанные эфиры (I) общей ф-лы: $C_6H_5CH(OH)CH(NH_2)COOR$ (R — алкил с 1—6 атомами С) получают восстановлением α-аминобензоилуксусных эфиров (II) изопропилатом Al или гидрированием α-изонитрозобензоилуксусных эфиров (III) со скелетным Ni в спирте при повышенной т-ре, преимущественно 50—60°, и давлении до 300 *атм* или же двуступенчато: сначала $SnCl_2$ + HCl до II, а затем по Меервейн — Пондорфу до I. Восстанавливают 10 *г* III в спирте со скелетным Ni при 60 *атм* и 80°. Отфильтрованный от катализатора р-р насыщают HCl и осаждают эфиром хлоргидрат. Получают количественно *трео*-I (R = C_2H_5), т. пл. 80°. Нагревают 10 *г* II в *изо*-C_3H_7OH с избытком изопропилата Al 4 часа с одновременной отгонкой ацетона. Р-ритель отгоняют почти досуха, разрушают Al-соединение разб. H_2SO_4, нейтрализуют Na_2CO_3, выпаривают в вакууме досуха, извлекают безводн. спиртом и выделяют хлоргидрат I по вышеизложенному. О. Магидсон

18997 П. Диацилированные гидразины (Diacylated hydrazines and a process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 735685, 24.08.55

Для получения гидразидов общей ф-лы $(R^2NH)_nR^3$-$CONHNHCOC{=}CHCH{=}NC(R'){=}CH$ [RCO — ацильный радикал, соответствующий α-аминокислоте, из которой удалена аминогруппа; R′ — H или ацил; R^2 — H или CH_3; *n* = 1 или 2] вводят в р-цию гидразиды ф-лы $R'NHNH_2$ с галоидангидридами или ангидридами к-т R^3OH, причем R′ и R^3 могут быть представлены радикалами $—COC{=}CHCH{=}NC(R^2){=}CH$ или $—COR$-$(NH_nR^4)_n$, где R — ацил, R^4 — карбобензилокси-, карбаллилокси- или карбонафтилоксигруппа, которые могут быть удалены при необходимости гидрогенолизом. Для тех же целей можно конденсировать соответствующие смешанные ангидриды, напр. с гидразидом изоникотиновой или 2-метилизоникотиновой к-ты, а продукт р-ции, если нужно, подвергать гидрогенолизу. Указаны следующие замещенные гидразины (I-1-изоникотинил): I-2-(N-ацетилметионил)-; I-2-(N-ацетиллейцил)-; I-2-(N-ацетилфенилаланил)-; I-2-(N-ацетилглицил)-; (2-метил-I)-2-(N-ацетилметионил)-; I-2-(N-карбобензилоксифенилаланил)-, который при гидрогенолизе превращается в I-2-фенилаланилгидразин; (2-метил-I)-2-(N-ацетилглицил)-; I-2-гиппурил-; (2-метил-I)-2-гиппурил-; I-2-(*dl*-α-ацетилаланил)- и его оптические изомеры; I-2-(N-ацетилметионил)- и его оптические изомеры, I-2(*l*)-(-ацетиллейцин)-;

I-2(*d*) + ацетиллейцил)-; I-2(N-карбобензилоксиглицил)-, который при гидрогенолизе дает I-2-глицилгидразин; I-2(N-карбобензилокси-α-аланил)-, превращающийся при гидрогенолизе в I-2-(α-аланил)-гидразин; дихлоргидрат (I-2-(N-карбобензилокси-*l*) + (-α-аланил), который гидрогенолизом превращен в дихлоргидрат I-2-(*l*) + (α-аланил) гидразина; дихлоргидрат I-2-(*dl*-лейцил)- из соответствующего N-карбобензилоксипроизводного; трихлоргидрат I-2(*l*) + (-лизил)- из соответствующего α,ε-дикарбобензилоксипроизводного. Исходные N-ацетилметионин-, N-ацетилаланин-, N-ацетиллейцин- и N-ацетилглицингидразиды получены из этиловых эфиров соответствующих аминокислот и гидразингидрата; хлорангидрид *dl*-ацетилметионина синтезирован из *dl*-ацетилметионина (II) и PCl_5; смешанный ангидрид II и моноэтилкарбоната получен при прибавлении $(C_2H_5)_3N$ к II в $CHCl_3$ и действием $ClCOOC_2H_5$ на продукт р-ции; аналогично получен смешанный ангидрид N-карбобензилоксиглицина и моноэтилкарбоната. Г. Швехгеймер

18998 П. Производные пиразолона. Тауб (New pyrazolone derivatives. Taub William) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. США 2731473, 17.01.56

Патентуются производные пиразолона общей ф-лы

$CH_2—CH_2—CH—C=C(R')—C(=O)—N(C_6H_4R''')—N(R'')$

(R′ — H, радикал низшего алифатич. углеводорода, NH_2, алкил- или диалкиламин; R″ — радикал низшего алифатич. углеводорода, R‴ — H, алкил (низший) или алкоксил, являющиеся превосходными аналгетиками, жаропонижающими, препятствующими повышению т-ры и ценными исходными продуктами для других соединений, имеющих фармакологич. значение, и способ их получения. В частности патентуются 1-фенил-2-метил-3-циклопропилпиразолон-5 (I), 1-фенил-2-метил-3-циклопропил-4-изопропилпиразолон-5 (II) и 1-фенил-2-метил-3-циклопропил - 4-диметиламинопиразолон-5 (III). Примеры: 1) 156 *г* этилового эфира циклопропанкарбонилуксусной к-ты (IV) в 100 *мл* 80%-ного спирта смешивают с 108 *г* фенилгидразина, нагревают 3—4 часа на водяной бане; по охлаждении получают 1-фенил-3-циклопропилпиразолон-5 (V), т. пл. 115° (из метанола); 2) 200 *г* V и 135 *г* диметилсульфата нагревают сначала при 95°, затем 3—4 часа при 140°, охлаждают до 70°, растворяют в 400 *мл* воды (70°), кипятят 6—8 час., прибавляют 400 *мл* 33%-ного р-ра NaOH, нагревают при 95° 4 часа, по охлаждении экстрагируют C_6H_6, перегоняют в вакууме и если нужно полученный I перекристаллизовывают из изопропанола, т. пл. 115°; 3) заменяя в способе примера (1) IV эфиром циклопропанкарбонил-α-изопропилуксусной к-ты, или конденсацией и гидрированием V в присутствии ацетона, получают 1-фенил-3-циклопропил-4-изопропилпиразолон-5, при метилировании которого по примеру (2) образуется II, т. пл. 108°; 4) 156 *г* IV и 122 *г* *n*-метилфенилгидразина в 100 *мл* 96%-ного спирта кипятят 6 час., по охлаждении кристаллизуется 1-(*n*-метилфенил)-3-циклопропилпиразолон-5 (VI), т. пл. 140—141° (из сп.), после метилирования VI по (2) получают 2-метильное производное VI, т. кип. 185—186°/0,06 *мм*; аналогично из 138 *г* *м*-метоксифенилгидразина получают 1-(*м*-метоксифенил)-3-циклопропилпиразолон-5, т. пл. 103—104° (из сп.), 2-метильное производное, т. кип. 201—205°/0,01 *мм*; 5) 214 *г* I растворяют в 500 *мл* воды и 700 *мл* CH_3COOH и вводят NO-группу при —5° 70 *г* $NaNO_2$ в 140 *мл* воды, фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из разб. спирта 1-фенил-2-метил-3-циклопропил-4-нитрозопиразолон-5 (VII), т. пл. 195°; 243 *г* VII прибавляют к р-ру 350 *г* $NaHSO_3$ (100%) в р-ре 125 *г* NaOH в 1200 *мл* воды, размешивают 4 часа и кипятят 45 мин., охлаждают, прибавляют р-р 75 *г* H_2SO_4 в 150 *мл* воды и кипятят 30 мин., пропуская воздух, охлаждают, выделяют амин 33%-ным р-ром NaOH, экстрагируют C_6H_6 и получают 1-фенил-2-метил-3-циклопропил-4-аминопиразолон-5 (VIII), т. пл. 125° (из лигроина — бзн.); 6) 225 *г* VIII растворяют в 1 *л* воды и кипятят 8 час. с 250 *мл* 30%-ного CH_2O и 345 *г* 100%-ной HCOOH, охлаждают, прибавляют избыток р-ра NaOH, экстрагируют толуолом и выделяют III, т. пл. 94° (из лигроина); 7) 10 *г* 96%-ного спирта, 19,8 *г* этилового эфира циклопропанкарбонил-α-аллилуксусной к-ты (т. кип. 135°/25 *мм*) и 10,8 *г* фенилгидразина кипятят 6 час., удаляют спирт и перегоняют остаток при 148—151°/0,006 *мм* 1-фенил-3-циклопропил-4-аллилпиразолона-5; соответствующее 2-метильное производное получают по (2); 8) нагреванием 20 *г* V с 13,5 *г* бромистого аллила и 200 *мл* C_6H_6 при 150° в течение 5 час. получают 1-фенил-2-аллил-3-циклопропилпиразолон-5. Ю. Вендельштейн

18999 П. Способ получения бензальсоединений гидразидов изоникотиновой кислоты. Оффе, Зифкен, Домаг (Verfahren zur Herstellung von Benzalverbindungen des Isonicotinsäurehydrazids. Offe Hans-Albert, Siefken Werner, Domagk Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 946803, 9.08.56

Гидразиды изоникотиновой к-ты или ее соли вводят в р-цию при ∼20° или невысокой т-ре с производными бензальдегида, замещ. в пара-положении. Полученные бензальсоединения обладают сильной активностью против кислотоустойчивых бактерий. Примеры: (1) 7 вес. ч. *n*-хлорбензальдегида и 6,9 вес. ч. гидразида изоникотиновой к-ты растворяют в 200 объемн. ч. спирта и кипятят несколько часов; после выпаривания до половины объема выпадают кристаллы гидразида 4-хлорбензализоникотиновой к-ты, т. пл. 190° (из метанола). Получены также соответствующие гидразиды с применением *n*-аллилоксибензальдегида, т. пл. 161°; *n*-нитробензальдегида, т. пл. 269° (из водн. CH_3OOH); *n*-ацетаминобензальдегида, т. пл. 284° (разл.); *n*-*н*-пропоксибензальдегида, т. пл. 179°. Приведены также аналогичные производные гидразида изоникотиновой к-ты с *n*-метоксибензальдегидом, т. пл. 162°; *n*-этоксибензальдегидом, т. пл. 177°; *n*-бутоксибензальдегидом, т. пл. 152°; *n*-(оксиэтилокси)-бензальдегидом, т. пл. 226°; *n*-диметиламинобензальдегидом, т. пл. 200—201°; *n*-диэтиламинобензальдегидом, т. пл. 191—192°; *n*-толилальдегидом, т. пл. 190—191°; *n*-этилсульфонбензальдегидом, т. пл. 195° и *n*-оксибензальдегидом, т. пл. > 300° (спекается при 240°). Е. З.

19000 П. Способ получения алкилированных диоксотетрагидропиридинов. Шнидер, Луц (Verfahren zur Herstellung von alkylierten Dioxotetrahydropyridinen. Schnider Otto, Lutz August — Hans) [F. Hoffmann-La Roche Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 932673, 5.09.55

Для получения седативных и снотворных соединений общей ф-лы: $NR'=COCR^2R^3COC(CH_3)=CH$ (R′ — H, CH_3; R^2 и R^3 — низшие алкилы) конденсируют диоксотетрагидропиридин ф-лы: $NR'=COCR^2R^3COCH=CH$ с CH_2O в присутствии нейтр. сульфитов при ∼ 20° или слегка повышенной т-ре в водн. среде; полученное 5-оксиметильное соединение каталитически гидрируют до превращения оксиметильной в CH_3-группу и, если R^2 и R^3 были ненасыщ. радикалы, до насыщения последних. Перемешивают 181 ч. 1-метил-2,4-диоксо-3,3-диэтилтетрагидропиридина в 500 *мл* H_2O с 100 ч. 38%-ного формалина и 158 ч. K_2SO_3 в течение 2 час. при 50°. Образовавшееся 5-оксиметильное соединение с т. пл. 68—70° извлекают бензолом, очищают через бензол — петр. эфир, гидрируют при 80° и 10 *атм* с

скелети. Ni до поглощения 1 моля H_2, отделяют катализатор, сгущают в вакууме и получают 1,5-диметил-2,4-диоксо-3,3-диэтилтетрагидропиридин, т. пл. 68°. К взвеси 195 ч. 2,4-диоксо-3,3-ди-*н*-пропилтетрагидропиридина в 500 ч. H_2O прибавляют при 50° 100 ч. 38%-ного формалина и 50 ч. N_2SO_3, перемешивают 4 часа, извлекают бензол и кристаллизуют из дибутилового эфира 5-оксиметильное производное, т. пл. 98°. Гидрируют 225 ч. последнего в 1000 ч. CH_3OH при 20° с Pd/C, прерывают после поглощения 1 моля H_2 и количественно выделяют 2,4-диоксо-3,3-ди-*н*-пропил-5-метилтетрагидропиридин, т. пл. 114°. Na-соль растворима в воде с желтым окрашиванием. О. Магидсон

19001 П. Замещенные азациклоалканы. Даймонд, Брус (Substituted azacycloalkanes. Diamond Julius, Bruce William F.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2740779, 3.04.56

Патентуется получение N-метилазациклоалканов ф-лы $CH_3N-(CH_2)_3C(R'R^2)CH(R^3)CH(R^4)$ (I), где R' — арил, R^2 — алифатич. ацил, R^3 и R^4 — H или алкил, их солей и четвертичных производных по схеме: $R'CH(CN)CHR^3CHR^4N(CH_3)_2$ (II) + $BrCH_2CH_2CH_2Cl$ (III) → $R'C(CN)(CH_2CH_2CH_2Cl)CHR^3CHR^4N(CH_3)_2$ (IV) → хлорметилат I с $R^2 = CN$ (V, трет. амин VI) → I. Суспензию 8,5 *г* $NaNH_2$ в 250 *мл* эфира кипятят при размешивании 2 часа в атмосфере N_2, с 39,2 *г* II ($R' = 3\text{-}CH_3OC_6H_4$, $R^3 = R^4 = H$) в 250 *мл* эфира, охлаждают до —30°, прибавляют каплями при т-ре от —25° до —15° 0,199 моля III в 100 *мл* эфира, оставляют на ~ 12 час. при ~ 20°, отделяют неорганич. осадок и фильтрат упаривают в вакууме; получают IV. Последний в неочищ. виде растворяют в 180 *мл* C_6H_5CN, нагревают 20 час. при 100°, прибавляют по охлаждении 180 *мл* ацетона и оставляют на 4 часа; получают V, т. пл. 212—213° (разл.). Последний перегоняют в вакууме 1—3 *мм* при т-ре бани 200—250°, отбирая фракцию с т. кип. 170—210°, которую очищают повторной перегонкой; получают VI, т. кип. 150—154°/0,3 *мм*, $n^{22}D$ 1,5332, d_4^{22} 1,062. К р-ру C_2H_5MgBr (из 0,9 *г-атома* Mg, 0,1 моля C_2H_5Br и 150 *мл* эфира) прибавляют при слабом кипении и размешивании 0,0573 моля VI в 150 *мл* эфира, кипятят при размешивании 5 час., оставляют на ~12 час. при 20°, извлекают разб. HCl, кислую вытяжку подщелачивают NH_4OH и извлекают эфиром; из эфирной вытяжки получают I (R' — $3\text{-}CH_3OC_6H_4$, R^2 — C_2H_5CO, $R^3 = R^4 = H$). Последний в неочищ. виде растворяют в 100 *мл* 48%-ной HBr, кипятят 17 час., обрабатывают по охлаждении 230 *мл* 4 н. NaOH, промывают эфиром, щел. р-р насыщают CO_2 и извлекают хлф. получают I (R^1 — $3\text{-}HOC_6H_4$, R^2 — C_2H_5CO, $R^3 = R^4 = H$), выход 3,3 *г* (неочищ.), т. кип. 190—200°/0,3 *мм*, т. пл. 135—136° (из эф.). Аналогично получают следующие I с $R^1 = C_6H_5$ (указаны R^2, R^3, R^4, т. кип. в °С/*мм*, *nD*): C_2H_5CO, H, H, 132—136, 1,5302 (26°), хлоргидрат, т. пл. 122—125°; йодметилат, т. пл. 217—219° (разл.): *н*-C_3H_7CO, H, H, 132—133, 1,5300 (26°), пикрат, т. пл. 138—140°; C_2H_5CO, H, CH_3, 135—142, 1,5350 ((27,5°), йодметилат, т. пл. 183—185°; C_2H_5CO, CH_3, H, 133—142, 1,5400 (27°); пикрат, т. пл. 164—165° (разл.). I и их соли обладают аналгетич. свойствами и образуют с пенициллином нерастворимые в воде соединения. Четвертичные производные I с высокомолекулярными алкилами при азоте являются моющими средствами. А. Травин

19002 П. Производные 5-нитротиофена. Каррара, Этторре (Verfahren zur Herstellung von 5-Nitrothiophenderivaten. Carrara Gino, Ettorre Renato) [Lepetit S. p. A.]. Пат. ФРГ 942994, 9.05.56

Вещества общей ф-лы $ZC(=O)C(R)=CHC=CHCH=C(NO_2)S$, где R — H или галоид, Z — окси-, амино- или алкоксигруппа, получают, конденсируя 5-нитротиофен-2-альдегид с CH_3CHO в присутствии $(CH_3CO)_2O$ и основного конденсирующего агента; полученный (5-нитротиенил-2)-акролеин (I), в случае надобности после галоидирования в α-положении, окисляют р-ром CrO_3 в $(CH_3CO)_2O$; образующуюся (5-нитротиенил-2)-акриловую к-ту (II) переводят в ее эфир или амид. 150 *мл* свежеперегнанного CH_3CHO, прибавляют по каплям к 50 *г* 5-нитротиофен-2-альдегида при —15°. К смеси прибавляют 5 *мл* 25%-ного р-ра KOH в CH_3OH, затем прибавляют 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Смесь нагревают 15 мин. при 107—109°, затем охлаждают льдом и прибавляют р-р 35 *мл* конц. HCl в 300 *мл* воды. Смесь кипятят 30 мин.; при охлаждении выпадает I, выход 73%, т. пл. 129—130° (из разб. CH_3COOH). К р-ру 7,4 *г* I в 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагретому до ~60°, понемногу прибавляют в течение 1 часа 12 *г* CrO_3. Смесь перемешивают еще 30 мин. при 55—60°, охлаждают и выливают в 1000 *мл* холодной воды. Осадок перекристаллизовывают из водн. спирта. Выход II 81%, т. пл. 253° (разл.), 20 *г* II кипятят с 600 *мл* абс. C_2H_5OH, пропуская в р-р сухой HCl. Через 2 часа спирт отгоняют в вакууме, остаток суспендируют в 500 *мл* воды и подщелачивают по лакмусу насыщ. р-ром $NaHCO_3$. Осадок экстрагируют эфиром, р-ритель отгоняют в вакууме. Остаток кристаллизуют из спирта. Получают этиловый эфир II, выход 80%, т. пл. 96—98°. 15 *г* II смешивают с 16,5 *г* PCl_5-порошка. Смесь нагревают 30 мин. при 100°, прибавляют 300 *мл* C_6H_6 и отгоняют р-ритель досуха. Эту операцию повторяют еще 3 раза, затем прибавляют 700 *мл* C_6H_6 и в р-р пропускают NH_3-газ. Осадок перекристаллизовывают из водн. NH_3. Получают амид II, выход 80%, т. пл. 234—235°. Описано получение α-бром-β-(5-нитротиенил-2)-акролеина, выход 90%, т. пл. 184—185°; α-бром-β-(5-нитротиенил-2)-акриловой к-ты (III), выход 63%, т. пл. 255—256°; этилового эфира III, выход 79%, т. пл. 128—129°; амида III, выход 70—75%, т. пл. 217—218°. Получаемые продукты обладают очень сильным фунгицидным и бактерицидным действием, соответствующим действию обычных антибиотиков, напр., хлорамфеникола, в частности, на *Micrococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Streptococcus faecalis*, *Shigella somnei*, *Klebsiella pneumoniae*, *Mycobacterium tuberkulosis* $H_{37}R_v$. Действие амида III на *M. aureus* в 2,5 раза превышает действие хлорамфеникола. Б. Фабричный

19003 П. Способ получения оснований Шиффа производных бензтиазола. Такахаси (ベンゾチアゾール誘導體のシッフ鹽基の製法. 高橋西藏), Японск. пат. 2433, 4.5.54

Конденсацией 2-аллилмеркапто- (I) и 2-хлор-6-аминонбензтиазола (II) с ароматич. или аралифатич. альдегидами получают соответствующие основания Шиффа. К 0,7 *г* кристаллич. Na-ацетата в 10 *мл* спирта прибавляют 1,2 *г* хлоргидрата I, 0,6 *г* салицилового альдегида (III) и 2 *мл* CH_3COOH, через 16 час. отделяют 1,1 *г* 2-аллилмеркапто-6-(*о*-оксибензальамино)-бензтиазола, т. пл. 107—109° (из сп.). Аналогично из 0,6 *г* *п*-оксибензальдегида (IV) получают 1 *г* 2-аллилмеркапто-6-(*п*-оксибензальамино)-бензтиазола, т. пл. 151°; из 0,9 *г* 2,4-диоксибензальдегида (V) — 1,3 *г* 2-аллилмеркапто-6-(2,4-диоксибензальамино)-бензтиазола, т. пл. 157,5°; из 0,7 *г* 2,4,6-триоксибензальдегида (VI) — 0,9 *г* 2-аллилмеркапто-6-(2,4,6-триоксибензальамино)-бензтиазола, т. пл. 105°; из 0,9 *г* *п*-диметиламинокоричного альдегида (VII) — 1,4 *г* 2-аллилмеркапто-6-(*п*-диметиламиноциннамальамино)-бензтиазола, т. пл. 126°. К р-ру 0,7 *г* кристаллич. Na-ацетата в 10 *мл* спирта прибавляют 1,2 *г* I, 0,7 *г* *м*-нитробензальдегида (VIII) и 2 *мл* CH_3COOH кипятят 2 часа, по охлаждении отгоняют спирт, при-

бавляют 20 *мл* воды и получают 1,1 *г* 2-аллилмеркапто-6-(*м*-нитробензальамино)-бензтиазола, т. пл. 99—101° (из сп.). Аналогично из 0,7 *г* *п*-нитробензальдегида (IX) получают 1 *г* 2-аллилмеркапто-(*п*-нитробензальамино)-бензтиазола, т. пл. 136—138°; из 0,8 *г* *п*-диметиламинобензальдегида (X) — 1,3 *г* 2-аллилмеркапто- 6- (*п*-диметиламинобензальамино) - бензтиазола, т. пл. 84°. 0,9 *г* II, 0,8 *г* III в 10 *мл* спирта и 1 *мл* CH_3COOH кратковременно кипятят, через 16 час. отделяют 1,2 *г* 2-хлор-6-(*о*-оксибензальамино)-бензтиазола, т. пл. 116° (из сп.). 0,9 *г* II, 0,7 *г* IV, 10 *мл* спирта, 1 *мл* CH_3COOH дают по предыдущему через 16 час. 2-хлор-6-(*п*-оксибензальамино)-бензтиазол, т. пл. 199° (из сп.). Аналогично из 0,9 *г* V получают 1,2 *г* 2-хлор-6-(2,4-диоксибензальамино)-бензтиазола, т. пл. 211—213°; из 0,7 *г* VI — 1,2 *г* 2-хлор-6-(2,4,6-триоксибензальамино)-бензтиазола, т. пл. 250° (разл., из пиридина). 0,9 *г* II и 0,8 *г* VIII растворяют в 10 *мл* спирта, прибавляют 1 *мл* CH_3COOH и через 16 час. выделяют 1,3 *г* 2-хлор-6-(*м*-нитробензальамино)-бензтиазола, т. пл. 193° (из сп.). Аналогично из 0,8 *г* IX получают 1,2 *г* 2-хлор-6- (*п*-нитробензальамино)-бензтиазола, т. пл. 175°; из 0,8 *г* X — 1,2 *г* 2-хлор-6-(*п*- диметиламинобензальамино)- бензтиазола, т. пл. 149°; из 0,8 *г* VII — 1,3 *г* 2-хлор-6-(*п*-диметиламиноциннамальамино)-бензтиазола, т. пл. 161°.

С. Петрова

19004 П. 2-(*п*- Ацетаминобензолсульфамино)- тиазол. Цукамото, Саката (2-パラ-アセトアミノベンゼン-スルフアミノチアゾールの造方法. 塚本正, 阪田力太)[三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё **кабусики кайся**]. Японск. пат. 4535, 30.6.55

2-(*п*-Ацетаминобензолсульфамино)-тиазол (I) получают р-цией α,β-дихлорэтилацетата (II) α,β-дихлорэтилового эфира или монохлорацетальдегида (III), полученного хлорированием винилацетата или ацетальдегида, с *п*-ацетаминобензолсульфонилтиомочевиной (IV), нейтрализуя HCl, образующуюся при р-ции. 80 *г* 98%-ного II в 800 *мл* воды кипятят до образования однородного р-ра III, в котором с йодфенолсиним прибавлением насыщ. р-ра $NaHCO_3$ устанавливают pH 4—5. 143 *г* 95%-ного IV растворяют в 550 *мл* воды с прибавлением равномолекулярного кол-ва NaOH. Приготовленные р-ры III и IV смешивают, нагревают 1 час при 70°, поддерживая pH ~ 5, по окончании р-ции охлаждают, осадок отфильтровывают и сушат при 150—160°, полученный I гидролизуют кипячением в воде с прибавлением 1,5 ч. 30%-ного р-ра NaOH и подкислением выделяют 107 *г* 2-(*п*-аминобензолсульфамино)-тиазола (V), т. пл. 201°, выход 83,9%, считая на III. 60 *г* винилацетата хлорируют Cl_2 при т-ре от —5 до +5°, аналогично кипятят в 600 *мл* воды и нейтрализуют р-ром $NaHCO_3$ до pH 4, получают водн. р-р 26,4 *г* III. Паральдегид хлорируют при 15°, разбавляют 2-кратным кол-вом воды и длительное время хорошо перемешивают, нерастворившееся масло отделяют, получают 200 *г* водн. р-ра, содержащего 40 *г* III. Полученные р-ры III вводят в р-цию с IV.

С. Петрова

19005 П. N-(диалкиламиноалкил)-фентиазины. Нисидзё (N-(ジアルキルアミノ-アルキル)-フエノチアジンの製造法. 西條茂彌), [住友化學工業株式 會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайси]. Японск. пат. 9072, 9073, 14.12.55

Обработкой фентиазина (I) по пат. 9072 Na-ацетиленидом в жидком NH_3 получают Na-соединение I. Последнее с диалкиламиноалкилхлоридом дает N-(диалкиламиноалкил)-фентиазин. 200 *мл* жидкого NH_3 при —50° насыщают C_2H_2 и прибавляют понемногу 5 *г* Na. Пропусканием N_2 удаляют H_2 и C_2H_2, прибавляют 20 *г* I и размешивают 3 часа при той же т-ре; к полученной суспензии Na-соединения I в жидком NH_3 прибавляют 200 *мл* сухого ксилола, удаляют NH_3, приливают ксилольный р-р 11 *г* диметиламиноэтилхлорида и кипятят 4 часа; продукт р-ции промывают водой и пропусканием HCl-газа выделяют 30,6 *г* хлоргидрата N-(диметиламиноэтил)-фентиазина. Р-цией Na с C_6H_5Cl (II) в инертном р-рителе в присутствии высшей алифатич. карбоновой к-ты получают по пат. 9073 суспензию фенил-Na, с которым далее поступают по предыдущему. К 20 *г* Na в 200 *мл* ксилола прибавляют 2 *г* олеиновой к-ты и при перемешивании в токе N_2 при < 50° в течение ~3 час. приливают 3 *г* II, перемешивают еще несколько часов при 50°. К полученной суспензии фенил-Na прибавляют 60 *г* I, кипятят 6 час. при перемешивании, приливают по каплям 48 *г* диметиламинопропилхлорида и кипятят 2 часа. По окончании р-ции охлаждают, приливают CH_3OH, а затем разбавляют водой и разделяют слои. Ксилольный слой извлекают разб. HCl, экстракт подщелачивают NaOH, извлекают II и перегонкой выделяют 6,9 *г* N-(β-диметиламинопропил)-фентиазина, желтое масло, т. кип. 200—205°/6 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 216—217°. Аналогично из 10 *г* Na, 200 *мл* толуола, 1 *г* стеариновой к-ты, 26 *г* II, 31 *г* I и 30 *г* γ-диэтиламинопропилхлорида (кипячение, 2 часа) получают 30,5 *г* N-(γ-диэтиламинопропил)-фентиазина, т. кип. 225—232°/3 *мм*; из 30 *г* Na, 300 *мл* ксилола, 2 *г* олеиновой к-ты, 80 *г* II, 100 *г* I и 65 *г* β-диметиламиноэтилхлорида (кипячение, 1 час) — 124 *г* N-(β-диметиламиноэтил)-фентиазина, т. кип. 190—197°/14,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 225°; из 10 *г* Na, 200 *мл* C_6H_6, 1,5 *г* стеариновой к-ты, 29 *г* II, 31 *г* I и 26 *г* β-диэтиламиноэтилхлорида (кипячение, 2 часа) — 42 *г* N-(β-диэтиламиноэтил)-фентиазина, т. кип. 195—202°/2,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 186°.

С. Петрова

19006 П. Способ получения новых 4-тиазолидонов. Приве, Пирнер (Verfahren zur Herstellung neuer Thiazolidone-(4). Priewe Hans, Pirner Klaus) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 946140, 26.07.56

Используемые в качестве лекарственных препаратов и исходных продуктов для них новые 4-тиазолидоны получают р-цией α-меркаптокарбоновых к-т, в частности α-меркаптоуксусной (I), или их функциональных производных с оксимами или их О-замещенными в присутствии катализаторов, в частности H_3PO_4. Смешивают 6,05 *г* бензальдоксима (II) с 4,6 *г* I и 1,94 *г* 84%-ной H_3PO_4, через 12 час. выделившиеся кристаллы промывают эфиром и получают 8,9 *г* (91%) 2-фенил-3-окси-4-тиазолидона (III), т. пл. 157—158° (из соды). При употреблении О-ацетилбензальдоксима образуется О-ацетил-III, т. пл. 109—110° (из сп.). Без катализатора выход 41%, а с прибавлением 4 *г* пиридина 67%. Аналогично из 7,8 *г* 4-хлор-II, растворенного в 15 *мл* эфира с 5,3 *г* этилового эфира I и 1,94 *г* 84%-ной H_3PO_4 получают 8,4 *г* (73%) 2-(4′-хлорфенил)-3-окси-4-триазолидона, т. пл. 179—180°. Далее описаны (последовательно — заместитель в положении 2, т. пл., выход): 4′-оксифенил, 196—198°, 64; 4′-окси-3′-метоксифенил, 190—192°, 51; 4′-нитрофенил, 168—169°, 40; трихлорметил, 158—159°, 93. Прибавляют 4,5 *г* α-меркаптоацетамида к 6,1 *г* II и 1,94 *г* 84%-ной H_3PO_4, после 24 час. выдержки получают 9,1 (93%) III.

О. Магидсон

19007 П. Способ получения 6-метил-Δ^6-дезоксиморфина. Браун (Process of preparing 6-methyl-Δ^6-desoxymorphine. Brown Horace D.) [Merck & Co., Inc.], Пат. США 2718519, 20.09.55

Нагревают смесь 6-метил-Δ^6-дезоксикодеина и алкоголята щел. металла в низшем спирте. В. Шведов

19008 П. Стабилизированные растворы птероильных соединений. Уэйденхеймер, Карстенсен (Stabilized pteroyl solutions. Weidenheimer

Joseph F., Carstensen Jens T.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 511524, 5.04.55

Состав годного для хранения водн. р-ра птероильных соединений (I) содержит 0,01—0,5% по весу соли щел. металла этилендиаминтетрауксусной к-ты и ⩾ 0,5% по весу I; pH р-ра 7—10. Данный способ стабилизации р-ра годен для фолевой к-ты, 4-амино-10-метилптероилглутаминовой к-ты, а также для следующих I: птероил-(глутамил)-глутамат, 4-аминоптероилглутаминовая к-та, 4-аминоптероиласпарагиновая к-та, 9-метилптероилглутаминовая к-та, 4-амино-9,10-диметилптероилглутаминовая к-та, N^5-формилтетрагидроптероилглутаминовая к-та, 2,4-диоксиптероилглутаминовая к-та, 2-метиламиноптероилглутаминовая к-та, 2-диметиламиноптероилглутаминовая к-та, 4-метиламиноптероилглутаминовая к-та и 4-диметиламиноптероилглутаминовая к-та. Л. Михельсон

19009 П. Способ получения эфиров 3-кето-21-стероидкарбоновых кислот, ненасыщенных в положениях 4 и 17(20). Хогг, Бил, Нейтан, Линколн (Verfahren zur Herstellung von in 4- und 17(20)-Stellung ungesättigten 3-Keto-21-Steroidcarbonsäureestern. Hogg John Alexander, Beal Philip Franklin, Nathan Alan Hart, Lincoln Frank Harris) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 944247, 14.06.56

3-Кетостероид, ненасыщ. в положении 4, имеющий в положении 17 атом H и одну CH_3CO-группу, а в положении 2 стероидного ядра 2 атома H, обрабатывают диалкильным эфиром $(COOH)_2$ в присутствии конденсирующего средства, содержащего щел. металл. Полученный диглиоксалированный стероид галоидируют Cl_2 или Br_2. Образовавшийся 3,20-дикето-2,21,21-тригалоидстероид (I), ненасыщ. в положении 4 и диглиоксалированный в положениях 2 и 21, обрабатывают в присутствии алканола основанием, реагирующим с галоидом в положении 21. Полученный ненасыщ. эфир 2-галоид-3-кето-21-стероидкарбоновой к-ты, ненасыщ. в положениях 4 и 17(20) дегалоидируют. Глиоксалирование проводят в органич. р-рителе с помощью ⩾ 2 *моль-экв* диалкильного эфира $(COOH)_2$ и конденсирующего средства. Для галоидирования берут 2 или лучше 3 *моль-экв* Cl или Br. Кол-во галоида не должно сильно превышать кол-ва, необходимого для присутствия его в свободном виде в реакционной смеси. Для разложения I применяют ⩾ 2 *моль-экв* алканола и основания (преимущественно алкоксид щел. металла). Исходными в-вами р-ции служат: прогестерон, 11-кетопрогестерон, 11α-оксипрогестерон или 11β-оксипрогестерон. Оставшееся в среде р-ции после глиоксалирования конденсирующее щел. средство перед галоидированием разлагают алифатич. карбоновой к-той, лучше всего CH_3COOH. Дегалоидирование осуществляют с помощью Zn и CH_3COOH. Все или отдельные продукты р-ции используют без очистки их. Пример. 19 *мл* (0,136 моля) $(COOC_2H_5)_2$ и 21,2 *мл* (0,047 моля) 2,2 н. метанольного р-ра метилата Na прибавляют при 50° к р-ру 6,9 *г* (0,021 моль) 11-кетопрогестерона в 100 *мл* безводн. *трет*-бутилового спирта. Смесь оставляют на 3 часа при ~ 20°, выпавший осадок диенолята Na 2,21-диэтоксиоксалил-11-кетопрогестерона (II) отфильтровывают и сушат, промывают эфиром и растворяют в воде. Водн. р-р подкисляют разб. HCl-к-той, осадок сушат и получают 10,2 *г* II (92% теории); II дает в спирт. р-ре $FeCl_3$ красноватое окрашивание. Таким же способом получают другие 2,21-диалкоксиоксалил-11-кетопрогестероны и их Na-еноляты, содержащие в качестве низкомолекулярной алкоксигруппы метокси-, пропокси-, бутокси-, амилокси-, гексилокси-, гептилокси- или октилоксигруппу. Также получают 11-α-II и его диенолят Na и соответствующее 11β-соединение; 11-дезоксисоединение из 11α-оксипрогестерона; 11β-оксипрогестерона и прогестерона, и соответствующие другие низкомолекулярные алкильные эфиры. K-еноляты получают заменой метилата Na третичным бутилатом K. Для галоидирования р-р 8 *г* (0,015 моля) II и 5,9 *г* (0,060 моля) безводн. CH_3COOK в 140 *мл* метанола охлаждают на льду до 0° и к нему приливают по каплям 7,4 *г* (0,046 молей) Br в 74 *мл* метанола в течение 30 мин. Образуется 2,21,21-трибром-2,21-диэтоксиоксалил-3,11-дикетопрогестерон. К смеси прибавляют 50 *мг* фенола и 67 *мл* (0,10 моля) 1,5 н. метанольного р-ра метилата Na; смесь нагревают 5 мин. на паровой бане и по охлаждении выливают в воду. Осадок метилового эфира 2-Br-11-кето-4,17(20)-прегнадиен-21-карбоновой к-ты промывают водой, сушат в вакууме и получают 6,77 *г*, т. пл. 74—94°. Неочищ. эфир (1,5 *г*) хроматографируют на 150 *г* силиката Mg (торговое название флоризил). Колонку последовательно проявляют по 200 *мл*: один раз бензолом, 10 раз гексановыми углеводородами (скеллисольв Б) + 5% ацетона и 10 раз скеллисольвом Б + 7,5% ацетона. Объединяют 2-й, 3-й и 4-й элюаты, полученные со скеллисольвом Б + 7,5% ацетона р-р оттоняют. Получают 382 *м* продукта с т. пл. 150—154°. После перекристаллизации из CH_3OH получают аналитически чистый метиловый эфир 2-Br-3,11-дикето-4,17(20)-прегнадиен-21-карбоновой к-ты (III) с т. пл. 155—160° или 160—162°, в зависимости от скорости нагревания. Также получают другие эфиры, содержащие в положении 11 H, α-оксигруппу, β-оксигруппу или кетогруппу, применяя другие алкоголяты (этиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый или октиловый). С Cl получают соответствующие Cl-соединения. Для дегалоидирования соединений в положении 2 к р-ру метилового эфира II в бензоле, CH_3OH или CH_3COOH прибавляют в большом молярном избытке Zn-пыль, и реакционную смесь перемешивают несколько часов; фильтруют, фильтрат промывают водой, насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и вновь водой, сушат. Упаривают р-р досуха и получают с почти колич. выходом метиловый эфир 3,11-дикето-4,17(20)-прегнадиен-21-карбоновой к-ты, т. пл. 205—209°. Также получают метиловые эфиры 3-кето-11α-окси-4,17(20)-прегнадиен-21-карбоновой к-ты [т. пл. 206—210°, ε_{230} 22,425, $[\alpha]^{23}D$ +133° (ацетон)], 3-кето-4,17(20)-прегнадиен-21-карбоновой к-ты или 3-кето-11β-окси-4,17(20)-прегнадиен-21-карбоновой к-ты, т. пл. 218—220°, из соответствующих Br-соединений р-цией с Zn и CH_3COOH. Л. Михельсон

19010 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 724147, 16.02.55

Эфиры 11α,17α,21-триоксипрегнена-4 и карбоновых к-т получают р-цией 11α,17α,21-триокси-4-прегнендиона-3,20 (I) с ацилирующими в-вами, напр. с карбоновыми к-тами, ангидридами или хлорангидридами к-т; I можно получать р-цией 17α,21-диокси-4-прегнендиона-3,20 в присутствии воздуха с окислителями, образующимися при выращивании культур *Mucorales*, напр. *Rhizopus nigricans*, *Rhizopus arrhizus* или *Cuninghamalla Blakesleeana*. Для получения 21-ацилокси-17α-окси-4-прегнентриона-3,11,20 21-ацилокси-11,17α-диокси-4-прегнендион-3,20 окисляют, напр., CrO_3 в уксусном ангидриде. В примерах описано получение 21-ацетокси-11α (или β),17α-диокси-4-прегнендиона-3,20, 11α,21-диацетокси-17α-окси-4-прегнендиона-3,20, 21-пропионилокси-11α (или β),17α-диокси-4-прегнендиона-3,20 и эфиров, образующихся при применении I и кортизона в качестве исходных в-в и триметилацетилхлорида, хлорангидрида β-циклопентилпропионовой к-ты и хлористого бензоила в качестве ацилирующих в-в. Ю. Вендельштейн

19011 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 724148, 16.02.55

Патентуются 3β,11α-диацилокси-5-прегнендионы-7,20 и способ их получения р-цией 3β,11α-диокси-5-прегнендиона-7,20 (I) с ацилирующим агентом, напр., ангидридом карбоновой к-ты. В примерах описано получение 3β,11α-диацетокси-, дипропионилокси-, дибензоилокси-, дигексаноилокси- и ди-(β-циклопентилпропионилокси)-5-прегнендиона-7,20; I получают окислением 3β-окси-5-прегненона-20 с помощью культуры *Rhizopus arrhigus*. Ю. Вендельштейн

19012 П. 10-окси-3-кетостероиды. Колтон (10-hydroxy-3-ketosteroids. Colton Frank B.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2729654, 3.01.56

Патентуются 10-окси-4-эстреноны-3, замещенные в положении 17 оксо-, окси- или ацетильной группой: 10-окси-4-эстрендион-3,17 (I), 10,17-диокси-4-эстренон-3 (II) и 10-окси-17β-ацетил-4-эстренон-3 (III), обладающие кардиорегулирующими, андрогенными, анаболич. и местноанестезирующими свойствами. Примеры: а) Смесь 20 ч. метилового эфира 1,4-дигидроэстрона, 850 ч. метанола и 53 ч. лед. CH_3COOH кипятят 10 мин., прибавляют воду до помутнения смеси, охлаждают до 0°, осадок фильтруют, сушат в вакууме и полученный 5-(10)-эстрендион-3,17 (IV) перекристаллизовывают из смеси этилацетата (V) и петр. эфира (VI), очищают хроматографией на колонке с силикагелем, элюируют 5%-ным р-ром V в C_6H_6, элюат упаривают, получают IV, т. пл. 144—146° (V-VI). К р-ру 527 ч. IV в 4400 ч. C_6H_6 прибавляют 49 600 ч. 0,21 н. р-ра надбензойной к-ты в C_6H_6, оставляют на 50 мин. при 20°, разбавляют 100 000 ч. C_6H_6, промывают 5%-ным водн. р-ром соды, водой, сушат Na_2SO_4, выпаривают в вакууме; остаток содержит 2 изомера I. Повторная кристаллизация из V—VI дает кристаллы с т. пл. 207—209°, $[\alpha]^{25}D$ +151° (0,725% в хлф.); максимум поглощения метанольным р-ром в УФ-спектре при 234 *мμ*, мол. коэф. поглощения 14 800. После 2-дневного стояния маточника и перекристаллизации осадка из V—VI получают изомер, т. пл. 172°, повторная т. пл. 186—188°; $[\alpha]^{25}D$ —124° (1% в хлф.). б) Р-р 9 ч. 17β-окси-5(10)-эстренона-3 в 310 ч. C_6H_6 обрабатывают 197 ч. 0,32 н. р-ра надбензойной к-ты в C_6H_6, через 10 мин. р-ция протекает на 90%, смесь оставляют на 20 мин., прибавляют C_6H_6, промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат и выпаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют из смеси V-VI и затем из ацетона, получают 17β-окси-5,10-эпоксиэстранон-3, т. пл. 198,5—200,5°, $[\alpha]^{25}D$ —39° (1% в хлф.). К р-ру 1 ч. полученного эпоксида в 32 ч. метанола прибавляют 5,5 ч. 4 н. NaOH, смесь оставляют на 1 час при 20°, разбавляют водой и экстрагируют V, экстракт промывают насыщ. р-ром NaCl, водой, сушат $CaSO_4$, фильтруют, упаривают и получают смесь двух изомеров II, которую очищают хроматографически как в примере а). Максимум поглощения обоих изомеров в УФ-части при 234 *мμ* с мол. коэф. поглощения ~15 000; максимумы в ИК-части при 2,88 и 5,88 μ в $CHCl_3$. б) Безводн. р-р 10 ч. 3-метокси-17β-(α-оксиэтил)-эстрадиена-2,5(10), 5 ч. изопропилата Al и 83 ч. циклогексанона в 450 ч. толуола кипятят 3 часа, обрабатывают водой и 90 ч. насыщ. р-ра соли Рошеля, перегоняют с паром, осадок фильтруют, сушат и кристаллизуют из смеси эфира и VI. Из образовавшегося 3-метокси-17β-ацетилэстрадиена-2,5(10) получают 17β-ацетил-5(10)-эстренон-3, который превращают в смесь изомеров III аналогично описанному (в примере а). Для III максимум поглощения в УФ-части при 234 *мμ*, мол. коэф. поглощения 14 500; максимум в ИК-части при 2,9; 6,0 и 5,9 μ.

Ю. Вендельштейн

19013 П. Способ получения 4-галоидо-17α-окси-3-кетопрегнанов. Голыш, Кемпбелл (Verfahren zur Herstellung von 4-Halogen-17α-oxy-3-ketopregnanen. Holysz Roman Paul, Campbell J. Allan) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 946538, 2.08.56

4-хлор- или 4-бром-17α-окси-3-кетопрегнаны, являющиеся промежуточными соединениями при синтезе кортизона, получают хлорированием или бромированием 17α-окси-3,20-дикетопрегнана (I) или 17α-окси-21-ацилоксипрегнан-триона-3,11,20 (II), ацильный радикал которого содержит 1—8 атомов C, в среде N,N-диалкилацидамида. Р-цию осуществляют при 0—40°, в присутствии *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (III), употребляя 1—1,3 моля галоида на 1 моль стероидного соединения. К р-ру 2 ммолей II (ацил-CH_3CO) (IIa) и 16 мг III в 6,8 *мл* диметилформамида (IV) прибавляют за 3 часа при ~20° и размешивании р-р 2 ммолей Br_2 в 3,2 *мл* IV, прибавляют за 30 мин. 5 *мл* воды, охлаждают, отделяют осадок и промывают водой, спиртом и эфиром (по 2 *мл*). Получают 4-бром-IIa (V), выход 77,5%, $[\alpha]D$ = +110° (в ацетоне). Аналогично, применяя вместо IV $CH_3CON(CH_3)_2$, получают 4-бром-17α-оксипрегнан-трион-3,11,20, $[\alpha]D$ = +72° (в хлф.). В р-р 1 ммоля IIa в 5 *мл* IV вносят несколько кристаллов III и за 7 мин. прибавляют 2,3 *мл* 1,04 н. Cl_2 в IV, приготовленного пропусканием 0,9 *г* Cl_2 в 25 *мл* охлажд. льдом IV, разбавляют 50 *мл* воды и охлаждают; получают 4-хлораналог V (VI), выход 91%, т. пл. 227—231°, $[\alpha]D$ = +100° (в ацетоне). Аналогично получают 4-хлор-I. Указанными выше способами могут быть получены аналогичные V и VI соединения, в которых ацил = C_3H_7CO, $C_5H_{11}CO$, $C_6H_{13}CO$ и $(CH_3)_3CCO$, а также 4-хлор-17α,21-диоксипрегнан-трион-3,11,20, т. пл. 214—218°, 4-хлор-17α,11α-диоксипрегнан-дион-3,20, т. пл. 183—185°, 4-хлор-21-ацетокси-17α,11β-прегнан-дион-3,20, 4-хлор-17α-окси-11α-ацетоксипрегнан-дион-3,20, т. пл. 232—234°, $[\alpha]D$ = +33° (в ацетоне), 4-хлор-17α-окси-20,21-диацетоксипрегнан-он-3, а также соответствующие этим соединениям 4-бромпроизводные. А. Травин

19014 П. Способ получения циклических дикеталей 4-галоидопрегнандионов-3,20. Левин, Магерлейн, Мак-Интош (Verfahren zur Herstellung von cyclischen 4-Halogenpregnan-3,20-dion-3,20-diketalen. Levin Robert Harold, Magerlein Barney John, McIntosh A. Vern, jun [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 948974, 13.09.56

Дикетали указанных дионов получают р-цией производных 4-хлор- или 4-бромпрегнан-3,20-диона с алкан-1,2- или алкан-1,3-диолами, содержащими от 2 до 8 атомов C. К р-ру 25 *г* прегнан-3α,17α-диол-11,20-диона в 380 *мл* *трет*-бутанола прибавляют 5 *мл* конц. HCl и 12 *мл* воды, охлаждают до ~15°, прибавляют 18 *мл* *трет*-бутилгипохлората (C_4H_9OCl), размешивают 4,5 часа и отгоняют в вакууме летучие компоненты смеси; получают 4-хлорпрегнан-17α-ол-3,11,20-трион (I), выход 90,6% (неочищ.), т. пл. 220—225°, $[\alpha]^{23}D$ +91° (в ацетоне). Смесь 5 *г* I, 10 *мл* $OHCH_2CH_2OH$, 0,3 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 500 *мл* C_6H_6 кипятят 6 час. в приборе с водоотделителем, промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, высушивают, упаривают, остаток растворяют в 85 *мл* этилацетата и охлаждают; получают 4-хлорпрегнан-17α-ол-3,11,20-трион-3,20-этиленгликольдикеталь, выход 3,914 *г* (при использовании маточного р-ра), т. пл. 239—242° (из смеси CH_2Cl_2-гексан-C_6H_6 и из этилацетата), $[\alpha]^{23}D$ +55° (в ацетоне). Аналогично получают 4-хлорпрегнан-11β,17α-диол-3,20-дион-3,20-этиленгликольдикеталь, т. пл. 222—224°; 4-хлорпрегнан-3,20-дион-3,20-этиленгликольдикеталь, т. пл. 131—137°, 4-хлорпрегнан-17α-ол-3,11,20-трион-3,20-пропан-1,2-диолдикеталь, т. пл. 183—195° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +73° (в C_6H_6); 4-хлорпрегнан-17α-ол-3,11,20-трион-3,20-пропан-1,3-диолдикеталь, т. пл. 205—208° (из смеси C_6H_6-гексан), $[\alpha]^{24}D$ +58° (в C_6H_6); 4-бромпрегнан-17α-ол-3,11,20-трион-3,20-пропан-1,2-диолдикеталь.

А. Травин

19015 П. Третичный бутилацетат гидрокортизона и способ его получения. Роджерс, Конбир (Hydrocortisone tertiary-butylacetate and processes for preparing the same. Rogers Edward F., Conbere John P.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2736733, 28.02.56

Патентуется третбутилацетат гидрокортизона (I) (17-оксикортикостерона), способ его получения и фармацевтич. препараты, содержащие I. 50 *г* гидрокортизона в 250 *мл* безводн. пиридина постепенно обрабатывают р-ром трет-бутилацетилхлорида в 85 *мл* сухого хлф., реакционную массу выдерживают 16 час. на холоду и выливают в 1,5 *л* воды. Смесь экстрагируют 4 раза по 500 *мл* хлф. Остаток после отгонки р-рителя кристаллизуют из спирта; т. пл. I 168—169°, диморфная форма, т. пл. 229—230°, $[\alpha]^{25} D$ +152° (*с* 1, хлф.), $\lambda_{макс}$ 242 μ. Приведены рецептуры суспензий для парэнтерального введения и офтальмологич. применения, а также наружные и глазные мази, содержащие I, суспендирующие, антисептич. и другие в-ва. М. Колосова

19016 П. Химические соединения. Тишлер (Chemical compounds. Tishler Max) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2736681, 28.02.56

Патентуется 21-*трет*-бутилацетат 9α-фторгидрокортизона (I), способ его получения и применение I в лекарственных препаратах. I в 1,5—2 раза активнее соответствующего ацетата, обладает пролонгированным общим и местным действием и не обнаруживает побочного эффекта. 0,76 *г* 9α-фторпрегнен-4-триол-11β, 17α, 21-диона-3,20 растворяют в 3 *мл* безводн. пиридина и в 3 *мл* безводн. диметилформамида, охлаждают до 0° и прибавляют р-р 0,3 *г трет*-бутилацетилхлорида в 2 *мл* диметилформамида; т-ра доходит до 8°. Через 16 час. (0°) реакционную массу разбавляют 10 *мл* воды и оставляют на 6 час. на холоду. Осадок промывают 5 раз по 2 *мл* лед. воды, выход 60%, т. пл. 232—235° (из сп.). По другому способу I получают действием $(CH_3)_3CCH_2COCl$ в присутствии пиридина при 5°. Приведены составы суспензии I в изотонич. р-ре для парэнтерального введения, суспензии и мази для офтальмологич. целей и мази для наружного применения. В указанные составы, кроме I, входят суспендирующие, антисептич. и другие в-ва. М. Колосова

19017 П. Способ растворения в воде веществ с фенантреновым ядром. Валь (Procédé pour la solubilisation dans l'eau de substances à nouyau phénantrène. Wahl M.). Франц. пат. 1044882, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 32, 7504 (нем.)]

Указанные в-ва с боковой цепью, в конце которой имеется первичная спирт. группа, переводят в водн. р-р, добавляя небольшое кол-во фенола (⩽ 0,1 от веса растворяемого в-ва). Напр., растворяют 5 *мг* ацетата дезоксикортикостерона в 3 *мл* воды, содержащих 0,5 *мг* фенола. О. Магидсон

19018 П. Способ извлечения пенициллина из культуральной жидкости. Строуд, Рансли (Verfahren zur Extraktion von Penicillin aus Kulturflüssigkeiten. Stroud Stanley William, Ransley Henry Maurice Penrose) [Boots Pure Drug Co. Ltd]. Пат. ФРГ 941686, 19.04.56

Для устранения образования эмульсий и ускорения процесса обработки к культуральной жидкости перед отделением мицелия или после прибавляют растворимую соль Ca (предпочтительно $CaCl_2$). Жидкость затем фильтруют, подкисляют и извлекают пенициллин несмешивающимся с водою р-рителем. Так, р-р 69,039 *кг* $CaCl_2$ в 90,92 *л* воды прибавляют к 13638 *л* культуральной жидкости, содержащей 2500 *ед/мл*, перемешивают 30 мин., отделяют осадок на вращающемся вакуум-фильтре, промывают ферментер и осадок 681,9 *л* воды, подкисляют фильтрат 30%-ной H_3PO_4 до pH 2 и извлекают бутилацетатом в аппарате Подбельника. В другом случае $CaCl_2$ прибавляют к отделенному от мицелия фильтрату, перемешивают 30 мин. и снова фильтруют. О. Магидсон

19019 П. Антибиотик, задерживающий развитие опухолей. Хата, Сано (Tumorverhinderndes Antibioticum. Hata Toju, Sano Yoshimoto). Пат. ФРГ 946255, 26.07.56

Антибиотик карцинофилин (К) получают культивированием актиномицета *Streptomyces sahachiroi* на среде: (на 1 *л*) 3% глюкозы, 0,5% пептона, 0,5% мясного экстракта, 0,3% дрожжей, 0,5% NaCl, 0,3% $CaCO_3$, pH 7,2. Разливают в склянки для взбалтывания, по 0,5 *л*, стерилизуют 45—50 мин. при 0,7 *ати*, вводят указанный штамм и взбалтывают 40 час. при 26—28°; активность в жидкости достигает 1200 *ед/мл*. Отделяют мицелий, pH фильтрата добавлением HCl к-ты доводят до 6 и извлекают бзл.' сначала 2 *л*, а затем 1 *л*. Соединенные бзл. экстракты обрабатывают 500 *мл* воды с pH 9 и получают 950 *мл* водн. р-ра К с активностью 5700 *ед/мл* (выход 56%). Насыщают р-р $(NH_4)_2SO_4$; выпавший и отделенный осадок растворяют в ацетоне, отделяют загрязнения и выпаривают ацетон в вакууме. Получают 60 *мг* Na-соли, содержащей 5000 *ед/мг* (31%). Или полученный выше водн. прозрачный р-р К извлекают при pH 5 хлф., р-р пропускают через колонку с активн. Al_2O_3, промывают ацетоном и вымывают подщелоченным до pH 9 ацетоном. Ацетоновый р-р при pH 7 выпаривают почти досуха и получают белый кристаллич. порошок с активностью 10 000 *ед/мг*. Приведен бактериальный спектр К. Активность связана с pH, она наиболее устойчива при pH 7 и относительно устойчива при pH 8—9 и 6. О. Магидсон

19020 П. Способ получения антибиотика и его солей. Стрёйк, Вайсвисс (Verfahren zur Herstellung und Gewinnung eines Antibiotikums und dessen Salzen. Struyk Adrianus Petrus, Waisvisz Jacques Maurits) [Koninklijke Nederlandsche Gist.- und Spiritusfabriek N. V.]. Пат. ФРГ 943[illegible]07, 9.05.56

Антибиотик (I) и его соли получают ферментацией культуральной жидкости с актиномицетами рода *Streptomyces*, штамм *S. bottropensis*, выделяют образованный им I (B — Мицин) из культуральной жидкости и переводят в соль. Для извлечения I культуральную жидкость с pH 7 экстрагируют органич. р-рителем, не смешивающимся или плохо смешивающимся с водой. Экстракт, если нужно, после упаривания, дважды обрабатывают водн. буферным р-ром с кислой р-цией и подщелачиванием выделяют I. Для очистки I его адсорбируют силикатом Mg и элюируют смесью $CHCl_3$ с 5—10% (лучше всего с 7,5%) спирта. В примерах описано приготовление культуры *Streptomyces bottropensis*, выделение неочищ. I, очистка его хроматографированием (т. пл. I 143—155° (разл.)) или получением его *n*-аминосалициловокислой соли (т. пл. 180—182°), получением салицилата I (т. пл. 160—161°), 3,5-динитробензоата I (т. пл. 156—158°); 3,5-дибромсалицилата I (т. пл. 171—172°); ацетата I (т. пл. 138—148° (разл.)); хлоргидрата I (т. пл. 190—210° (разл.)); сульфата I (т. пл. 189—196° (разл.)); фосфата I (т. пл. 174—178° (разл.)); бензилпенициллината I (т. пл. 157—169° (разл.)). Л. Михельсон

19021 П. Получение тетрациклина. Мак-Кормик, Смит (Production of tetracycline. McCormick Jerry R. D., Smith Neva-Tay Kathleen) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2731497, 17.01.56

Патентуется способ гидрогенолиза хлортетрациклина (I) в тетрациклин (II) восстановлением H_2 при

0°—100° р-ра I в соответствующем р-рителе в присутствии тонкораздробленного катализатора, содержащего 0,25—3% от веса I $Pd(OH)_2$ или 5–20% от веса I катализатора, состоящего из $Pd(OH)_2$ нанесенного на тонкораздробленный пористый носитель, напр., активированный уголь, активированную окись Al или инфузорную землю, причем такой катализатор содержит 5—15% $Pd(OH)_2$ и 95—85% носителя. При применении металлич. Pd или Pt в качестве катализатора при гидрогенолизе I р-ция протекает очень быстро в начальный момент, после чего сильно замедляется, применение патентуемого катализатора ускоряет р-цию восстановления (сравнительно с металлич. Pd или Pt) до 90% образования II в 5 раз. Примеры: 1) Р-р 0,83 *г* $PdCl_2$ в 83 *мл* воды, содержащей 2,08 *мл* конц. HCl, смешивают с 10 *г* тонкораздробленного активированного угля и прибавляют 6,1 *мл* 5 н. NaOH, размешивают 40 мин. (конечный pH 9,78), фильтруют, сушат в вакууме в течение ночи при $\sim$ 20° и 8 час. при 40°, получают продукт, содержащий 5% Pd на угле; 1,5 *г* катализатора прибавляют к р-ру 10 *г* дважды перекристаллизованного хлоргидрата I в смеси 19 *мл* бутанола, 19 *мл* этилового эфира этиленгликоля и 2,2 *мл* воды, добавляют 6,8 *мл* триэтиламина и восстанавливают H_2 при 20° и начальном давл. 3,15 *ати;* 50% I восстанавливается за 4 мин., 90% за 16 мин. и 100% за 40 мин.; реакционную массу фильтруют, фильтрат разбавляют равным объемом бутанола, прибавляют конц. HCl до pH 1,74 и взбалтывают 44 часа. Кристаллы II фильтруют, дважды промывают 10 *мл* изобутанола и сушат в вакууме при 40° в течение 4 час., выход 86,8% теории. Спектрофотометрически установлена чистота продукта 100%; 2) Катализатор приготовлен как в (1), но без высушивания, при восстановлении не прибавлено 2,2 *мл* воды; выход II 87,7% теории. 3) Катализатор приготовлен осаждением р-ра 83 *мг* $PdCl_2$ в воде, содержащей 27 *мл* 0,14 н. NaOH (pH 9,7) без носителя, и центрифугированием; результат восстановления I тот же, что в (1). 4) Аналогично с (1) $Pd(OH)_2$ осажден на 10 *г* тонкоизмельченной инфузорной земли; выход II 87,2% теории. 5) Инфузорная земля (4) заменена гелем окиси алюминия; результат аналогичный (4). 6) Опыт в условиях примера (1), но с применением 5% металлич. Pd на активированном угле показал продолжительность восстановления I (до 50% 6 мин., до 90% 60 мин. и до 100% 210 мин.); выход II 83,8% теории. При непрерывном способе восстановления предпочтительно подбирают такую длину трубки и скорость прохождения через нее реакционной массы, чтобы восстановление протекало на 90% и добавляют акцептор к-ты, напр. триэтиламин, в кол-ве, достаточном для получения II в виде свободного основания. Ю. Вендельштейн

19022 П. Способ получения комплексных солей окситетрациклина и чистого окситетрациклина. Энсмингер, Регна, Стиг, Тимрек (Verfahren zur Gewinnung von Oxytetracyclinkomplexsalzen und reinem Oxytetracyclin. Ensminger Stanley William, Regna Peter P., Stieg William Elliot, Timreck Albert Edward) [Chas. Pfizer &. Co., Inc.]. Пат. ФРГ 946057, 26.07.56

Патентуется способ выделения окситетрациклина (I) из культуральной жидкости, основанный на осаждении I в виде двуметаллич. комплексных солей (КС) и последующем разложении КС минер. к-тами. Для осаждения применяют соли Ba, Sr и Ca совместно по крайней мере с одной из солей Mg, Zn, Be, Cd или Hg. Для удаления примесей Fe, Cr и Cu, мешающих очистке I, применяют растворимые цианистые соли закисного Fe. Пригодные для осаждения I р-ры получают также обработкой культуральной жидкости *н*-бутанолом (при щел. значениях pH) с последующим извлечением бутанольного экстракта разб. к-той; р-ры содержат Ca-, Mg-соли I, выделяющиеся при подщелачивании. На 50 *л* водн. питательной среды (с pH 7), содержащей 500 *г* соевой муки, 500 *г* глюкозы, 25 *г* водорастворимого экстракта из барды и 250 *г* NaCl, выращивают культуру *Streptomyces rimosus* (4 дня, 28°), подкисляют разб. H_2SO_4 до pH 2,5, фильтруют, прибавляют при размешивании 120 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 48 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, подщелачивают р-ром NaOH до pH 9, через 10 мин. отделяют осадок КС, суспендируют его в 2 *л* воды, подкисляют до pH 1,2, фильтруют и подщелачивают р-ром NaOH до pH 7; получают осадок, соответствующий по активности $34 \cdot 10^6$ γ I (из $44,9 \cdot 10^6$ γ в исходной культуральной жидкости). Суспензию 800 *г* указанного выше влажного осадка КС I в 400 *мл* воды подкисляют 50%-ной H_2SO_4 до pH 1,5, фильтруют, остаток на фильтре промывают небольшим кол-вом воды, снова суспендируют в воде, подкисляют до pH 1,5 и фильтруют. К объединенному фильтрату ($\sim$ 1000 *мл*, $20,5 \cdot 10^6$ γ I) прибавляют 11 *мл* 10%-ного р-ра K_4FeCN_6 и фильтруют. Половину фильтрата подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH до pH 7, отделяют осадок I и высушивают в вакууме при 50°; выход 12,5 *г*, активность 740 γ в 1 *мг*. К суспензии 10 *г* высушенного и измельченного I в 40 *мл* CH_3OH прибавляют 10 *мл* насыщ. р-ра $CaCl_2$ в CH_3OH, обрабатывают по растворении 0,5 *г* активированного C, фильтруют, фильтр промывают 10 *мл* полунасыщ. р-ра $CaCl_2$ в CH_3OH, 10 *мл* CH_3OH, содержащего 1 *мл* 37%-ной HCl, и 5 *мл* чистого CH_3OH, к объединенному фильтрату прибавляют 6 *мл* 37%-ной HCl, осадок отделяют, промывают 10 *мл* 1,2 н. HCl в CH_3OH и 10 *мл* абс. CH_3OH и высушивают при 50°. Получают 6,64 *г* кристаллич. I с активностью 900 γ в 1 *мг*. Полученную описанным выше образом культуральную жидкость подкисляют HCl (к-той) до pH 2,5, фильтруют, подщелачивают р-ром NaOH до pH 9, многократно извлекают *н*-бутанолом (употребляя каждый раз 0,1 объема) и обрабатывают 0,5 объема 1 н. HCl; полученный концентрат содержит 4600 ν I в 1 *мл*; при подщелачивании пробы (40 *мл*) р-ра до pH 9,5 получен осадок Ca-Mg КС I с активностью 675 γ в 1 *мг* (остальные $\sim$ 35% приходятся поровну на Ca и Mg). А. Травин

19023 П. Получение высокоактивных органоэкстрактов. Шмидт (Verfahren zur Gewinnung hochwirksamer Organextrakte. Schmidt Heinrich). Пат. ФРГ 940133, 8.03.56

Для получения инъекционных органопрепаратов экстракцией последнюю ведут слабо подкисленными р-рителями (напр., 90%-ным спиртом) при 50—60° и после предфильтрования отпрессовывают. Прозрачный экстракт доводят до необходимой для инъекций конц-ии и смешивают с консервантом (напр., с допустимым кол-вом смеси крезолов). Затем нагревают до кипения, отделяют от осадка и в дальнейшем экстракт обрабатывают обычным методом. По-видимому, применяемые для осаждения примесей консерванты оказывают солюбилизирующее действие на сами по себе труднорастворимые активные действующие начала (стерины и др.). Е. Зиллер

19024 П. Усовершенствование производства порошкообразного экстракта александрийского листа. Копланс (Improvements relating to the production of powdered senna extract. Coplans M.). Австрал. пат. 164246, 4.08.55

Для приготовления свободно-сыпучего порошка жидкий экстракт распыляют в камере, в которую непрерывно пропускают ток горячего воздуха. Т-ра воздуха 150—180°, причем т-ра воздуха и жидкого экстракта и скорости, с которой их вводят в камеру для сушки методом распыления, должны быть в таком соотношении, чтобы внутри камеры, где твердая часть инфуза

находится в суспензии, прежде чем осядет на дно или на стенки камеры, т-ра колебалась в пределах 60—95°. Л. Михельсон

19025 П. Слизистые вещества из льняного семени. Болли, Мак-Кормак (Mucilaginous materials from flaxseed. Bolley Don S., McCormack Ralph H.) [National Lead Co.]. Канадск. пат. 510186, 15.02.55

Из обезжиренной муки льняного семени выделяют посредством воздушной сепарации оболочку, содержащую < 20% белковых в-в, и просеивают её на сите 35—48 меш. Остающийся на сите материал с содержанием белковых в-в < 15% обрабатывают подкисленной водой (pH 4—6), р-р отделяют, нейтрализуют и упаривают досуха. Получаемый при этом концентрат, с содержанием белков < 7%, обрабатывают водой при 60—80° в противоточной системе, центрифугируют, р-р сгущают в вакууме и высушивают методом распыления. Препарат может быть использован для получения водн. геля с конц-ией < 5%, применяемого при изготовлении лекарственных средств и для других целей. А. Травин

19026 П. Способ получения медицинского меда (Verfahren zur Herstellung von Medizinalhonig) [Otto Krumml]. Пат. ФРГ 942046, 26.04.56

Для получения медицинского меда (М) растения, содержащие активные в-ва или отдельные их части, экстрагируют природным М, как таковым, или М, обогащенным пыльцой, напр., для получения терапевтически активного М обрабатывают им одно за другим следующие растения: крыжовник, перечную мяту, подорожник, полынь. Л. Михельсон

19027 П. Получение веществ, препятствующих свертыванию крови (Verfahren zur Herstellung von blutgerinnunghemmenden Stoffen) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 944189, 7.06.56

Вводят карбоксильный остаток в сернокислый эфир инулина (I) обработкой его окисляющими в-вами, способными перевести углеводы в соответствующие уроновые к-ты. Полученные новые соединения родственны по действию гепарину. 100 *г* очищ. Na-соли сульфата I растворяют в 1 *л* 25%-ной HNO_3. В течение 5 час. при 20° прибавляют малыми порциями при перемешивании 20 *г* $NaNO_2$ и оставляют стоять р-р при 20° в течение 2 час. Окисленный сульфат I осаждают 3 *л* спирта и промывают лед. CH_3COOH, ацетоном и эфиром. Выход ~60 *г*. Е. Зиллер

19028 П. Сердечные глюкозиды для внутримышечной инъекции. Халперн, Брадни (Cardiac glycosides for intramuscular injection. Halpern Alfred, Bradney Clifford H.), [Fougera & Co., Inc.]. Пат. США 2744851, 8.05.56

Препарат содержит в качестве р-рителей и стабилизаторов полиоксиэтиленгликоли (I) со средним мол. в. 200—4000. Кроме глюкозидов и I, препараты могут содержать также воду, бензиловый спирт (II), глицерин (III) и хлорбутанол (IV). К р-ру 0,2 *мг* дигитоксина (V) в 0,2 *мл* II прибавляют I со средним мол. в. 200—600 до объёма 1 *мл*, фильтруют и стерилизуют. Приведены также препараты со следующим соотношением ингредиентов (в скобках при I указан его средний мол. вес): V — 10 *мг*, I (200—600) — 50 *мл*; V — 60 *мг*, II — 2 *мл*, I — (200—600) — 98 *мл*, вода — 200 *мл* (или менее); V — 60 *мг*, II — 1 *мл*, IV — 1 *мл*, I (200—600) — 98 *мл*, вода — 200 *мл* (или менее); V — 40 *мг*, II — 2 *мл*, I (200—600) — 98 *мл*, вода — 100 *мл*; V — 30 *мг*, I (200—600) — 50 *мл*, III — 50 *мл*, вода — 50 *мл*. Во всех указанных выше препаратах V может быть частично или полностью заменен на другие глюкозиды (гитоксин, гиталин, ланатозиды A, B и C, олеандрин, теветин, сцилларен, дигоксин, строфантин и буфотоксин). Для приготовления инъекционных препаратов применяют также твердые I с более высоким мол. весом: смесь 0,2 *мг* V и 0,5 *г* I с мол. в. 1000 нагревают до ~60°, прибавляют 0,3 *г* III и 0,2 *г* нагретой до 60° воды и охлаждают до ~20°; к приготовленному при 60° р-ру 2 *мг* V в I (1000) прибавляют 6 *мл* воды. Аналогично приготовляют р-ры глюкозидов в I с мол. в. 1500, 2000 и 4000. А. Травин

19029 П. Комплексные цинковые соли трипептидов. Келлер (Verfahren zur Herstellung von Zink—Komplexsalzen von Tripeptiden. Keller Herbert) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948158, 30.08.56

Трипептиды $HOOCCH_2CH_2CH(R)NHCO—R'—NHCO—R''—CH(NH_2)R'''$ (I), где R и R''' — COOH, CH_2COOH или CH_2CH_2COOH (один из этих радикалов может означать также H или алкил с 1—3 атомами С), R' и R'' — алкиленовый радикал с 1—3 атомами С, образуют при взаимодействии с $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ или $(CH_3COO)_2Zn$ комплексные Zn-соли, обладающие ценными фармакологич. свойствами, особенно при нервных возбуждениях. К р-ру 2,04 *г* *l*- или *dl*-глутаминилглицина в 50 *мл* горячей лед. CH_3COOH прибавляют 2,6 *г* смешанного ангидрида фталевой и глутаминовой к-т, по растворении медленно охлаждают, оставляют на 30 мин. при ~20°, отгоняют в вакууме CH_3COOH, к остатку прибавляют р-р 0,5 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 30 *мл* абс. спирта, оставляют на 12 час. при ~20°, отгоняют спирт в вакууме, прибавляют 50 *мл* воды, подкисляют CH_3COOH до pH 5, нагревают 1 час при ~100°, охлаждают до ~20°, фильтруют, фильтрат упаривают до 1/5 объема, прибавляют 4-кратное кол-во спирта и разбавляют равным кол-вом ацетона; получают I ($R=R'''=COOH$, $R'=CH_2$, $R''=CH_2CH_2$ (Ia), выход 90%. К р-ру 10 *г* Ia в 500 *мл* воды прибавляют тщательно промытый $Zn(OH)_2$, полученный при обработке р-ра 8,63 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 *мл* воды 60 *мл* 1 н. NaOH, медленно нагревают при размешивании до растворения геля $Zn(OH)_2$ и медленно охлаждают; получают комплексную Zn-соль Ia в виде зернистого осадка; прибавлением к маточному р-ру 5-кратного кол-ва ацетона получают дополнительное кол-во соли. А. Травин

19030 П. Способ получения активных инъекционных экстрактов из органов. Хальбиг (Verfahren zur Herstellung von injizierbaren Organextrakten mit potenzierter Wirkung. Halbig Eva). Пат. ГДР 11829, 10.07.56

Содержащиеся в органах активные в-ва переводят ферментативным путём при мягких условиях т-ры и pH среды в водорастворимое состояние. К суспензии 50 *кг* измельченной обезжиренной печени крупного рогатого скота в 200 *л* воды прибавляют 2 *кг* порошка панкреатич. ферментов, размешивают 6 час. при 37° и pH 8, центрифугируют, р-р обрабатывают твёрдым $(NH_4)_2SO_4$, осадок извлекают водн. спиртом, отгоняют из экстракта спирт в вакууме и водн. р-р обрабатывают углем; поглощённые на угле активные антипернициозные в-ва могут быть подвергнуты десорбции при помощи 50—80%-ного спирта. Приведен также другой способ выделения активных в-в после описанной выше ферментативной обработки органов (печени или почек), приводящий к получению высокоактивных нетоксичных фракций, обладающих диуретич. или спазмолитич. действием. А. Травин

19031 П. Способ стабилизации водных растворов фуранхромонов. Уленброк, Кельнер (Verfahren zur Stabilisierung wäßriger Lösungen von Furanochromonen. Uhlenbroock Kurt, Källner Gerhard) [UPHA Chem. Pharm. Präparate G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 937726, 12.01.56

Для повышения растворимости и приготовления устойчивых р-ров, имеющих лекарственное значение

фуранохромонов, напр. 2-метил-5,8-диметокси-6,7-фуранохромона (I), помимо обычных солюбилизаторов: бензоатов, салицилатов, пропиленгликоля, уретана и др., применяют добавки небольших кол-в водорастворимых солей иохимбеалкалоидов. Так, приготовляют устойчивый р-р 20 *мг* I и 100 *мг* теофиллина в 10 *мл* воды добавкою 1*мг* хлоргидрат анохимбина (II) или растворяют 10 *мг* I в 15%-ном р-ре салицилата Na с добавкою 0,5 *мг* II на 1 *мл* р-ра. О. Магидсон

19032 П. Способ получения гормональных препаратов для инъекций. Ленс, Полдерман (Verfahren zur Herstellung von injizierbaren Harmonpräparaten. Lens Jan, Polderman Jacobus) [N. V. Organon] Пат. ФРГ 943792, 1.06.56

Способ основан на том, что одно или несколько в-в (I) с гормональной активностью, органич. жидкость (II) и воду эмульгируют в таком соотношении, чтобы в образовавшейся эмульсии (Э) диспергированная фаза представляла собой почти насыщ. р-р I в II, а непрерывная фаза — насыщ. р-р II в воде, так что при разбавлении Э водн. р-ром I выделяется в виде мелких твердых частичек. В качестве II берут бензиловый спирт. Налив Э в ампулы, их стерилизуют при нагревании. Пример. Тестостеронпропионат растворяют в равном по весу кол-ве бензилового спирта и смешивают с таким кол-вом воды, насыщ. бензиловым спиртом, что по прибавлении моноолеата полиоксиэтиленсорбитана образуется Э, содержащая в 1 *мл* 50 *мг* тестостеронпропионата и 1% моноолеата полиоксиэтиленсорбитана. Описано также получение Э прогестерона, дезоксикортикостеронацетата, эстрадиолбензоата, стильбэстрола. Л. Михельсон

19033 П. Способ нанесения лецитина на соли пенициллина. Даб (Verfahren zum Auftragen von Lecithin auf Penicillinsalze. Daab Hans-Heinz), [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 938208, 26.01.56

Лецитин (I) наносят на соли пенициллина (II), растворяя I в кипящем выше 100° р-рителе и опрыскивая II, после чего р-ритель удаляют в вакууме. Отфильтрованным р-ром 200 *г* I в 2 *л н*-бутилацетата опрыскивают смесь 18 *кг* прокаинпенициллина и 3,8 *кг* К-соли пенициллина, перемешивают и нагревают смесь в сушильном шкафу при 60° и давл. 10 *мм* рт. ст. А. Травин

19034 П. Способ получения противокислотного средства (антацида). Грот (Verfahren zur Herstellung eines Mittels gegen Übersäuerung. Grote Irvine Walter) [The Chattanoogra Medicine Co.]. Пат. ФРГ 940933, 29.03.56

Вещество общей ф-лы $(HO)_2 \cdot AlOCO_2M$ (I), где M — щел. металл или остаток аммония, получают, вводя в р-цию соединение Al, расщепляющееся гидролитически в воде, с бикарбонатом ф-лы $MHCO_3$ в эквимолекулярных кол-вах в присутствии воды. Для этой цели берут нетоксичное соединение Al, гидролизующееся в водн. среде с образованием $Al(OH)_3$. I является терапевтич. средством, применяемым при повышенной кислотности желудка. Пример. 42 *г* $NaHCO_3$ (0,5 моля) или 50 *г* $KHCO_3$ (0,5 моля) растворяют при сильном перемешивании в 350 *мл* теплой воды и прибавляют туда тонкой струей 102 *г* изопропилата Al (0,5 моля). Выпадает желатинообразный осадок, который при перемешивании становится зернистым и легко фильтрующимся. Осадок сушат несколько дней на воздухе, затем в термостате при 65° до содержания влаги в продукте 15%. Преимущество I перед другими антацидами в быстром возрастании pH до 4,5, затем через 30 мин. снижение до pH 4, а через 3 часа равномерное снижение до pH 3,15. Все другие антациды, испытанные таким же способом, показывают быстрое возрастание pH до величины гораздо более высокой чем 4,5 и затем быстрое падение до pH ниже 3,15. В других примерах описано получение I с бикарбонатом NH_4, с ацетатом Al, с сульфатом Al, с гелем гидрата окиси Al. Л. Михельсон

19035 П. Фармацевтические композиции (Pharmaceutical composition) [HEFA Ges.]. Англ. пат. 735304, 17.08.55

Для лечения заболеваний дыхательной и кровеносной систем применяют водн. р-р келлина и кофеина в присутствии феназона, монобензилфталата диэтаноламина, 1,3-диметил-7-(2′,3′-диоксипропил)-ксантина и 2,3-диокси-1-(2′-метоксифенокси)-пропана. Добавочные ингредиенты: ментол, эвкалиптол, камфора, или эфирные масла, KCNS и хлоргидрат *l*-(1′-окси-2′-метиламинопропил)-бензола. Приведены примеры. О. Магидсон

19036 П. Способ получения устойчивых, применимых для инъекций растворов 1-фенил-2,3-диалкил-4-диалкиламинопиразолонов-5. Микш, Шефер (Förfarande för framställning av hållbara injicerbara lösningar av 1-fenyl-2,3-dialkyl-4-dialkylamin-5-pyrazoloner. Miksch J., Schäfer A.) [Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.]. Шведск. пат. 150392, 21.06.55

В качестве р-рителя применяют соли щел. металлов *о*-карбоксамидофеноксиуксусной к-ты. Б. Фабричный

19037 П. Фармацевтические пилюли с покрытием (Coated pharmaceutical pellets) [Smith, Kline and French International Co.]. Австрал. пат. 164200, 11.08.55

Покрытые оболочкой препараты делят на несколько групп, из которых некоторые покрывают одной или несколькими медленно перевариваемыми или диспергируемыми покрытиями для получения гранул с 0,1—2 *мм* в диаметре, обеспечивающих различное время выделения медикамента. Затем разные группы комбинируют для приготовления готового фармацевтич. продукта. Л. Михельсон

19038 П. Способ получения таблеток лекарственных препаратов, годных для хранения и хорошо распадающихся. Кёлер, Шмидт (Verfahren zur Herstellunb von lager- und zerfallfähigen Arzneimitteltabletten. Köhler Hans, Schmidt Erwin), Пат. ФРГ 938566, 2.02.56

Перед таблетированием один из совместимых и несовместимых между собой компонентов в необработанном виде или в виде гранулята покрывается оболочкой из хорошо прилегающей высокодисперсной кремневой к-ты. Процесс осуществляют во вращающемся дражировочном котле и проводят так, что каждое отдельное зернышко в-ва или в-в в свободном движении покрывается кремневой к-той. Оболочка защищает в-во от разложения и дает возможность комбинировать его с любыми другими в-вами. Л. Михельсон

19039 П. Способ приготовления стойких препаратов формиата бора. Мюллер (Verfahren zur Herstellung von haltharen Boroformiatpräparaten. Müller Joseph) [Dr. rer. pol. Max Kessler] Пат. ФРГ 939830, 1.03.56

Соли формиата бора смешивают с кислыми солями неорганич. или органич. к-т, активными в водн. р-ре как буферные в-ва при pH в пределах 4—6,5; смешение осуществляют в сухом состоянии, в стехиометрич. отношении, так что при доступе влаги образуются определенные комплексные соединения борной к-ты с этими солями; одновременно выделяется муравьиная к-та. Для р-ции подбирают такие к-ты, которые могут образовать с борной к-той биологически активные комплексные соединения, напр., лимонную, салициловую, фосфорную, винную к-ты. Берут также в р-цию кислые соли, содержащие органич. аминосоединения или алкалоиды. Пример 1. Смешивают сухие 100 *г* борформиата- Na со смесью 10 *г* первичного

цитрата Li и 90 *г* вторичного цитрата Na. При доступе влаги медленно выделяется в свободном виде HCOOH в стехиометрич. кол-ве при одновременном образовании Na—Li-диборцитрата в качестве комплексного соединения. Р-ция протекает при pH 5. Пример 2. Сухую смесь из 172 *г* Na-битартрата и 138 *г* салициловой к-ты хорошо перемешивают с 391 *г* сухого Na-борформиата. При добавлении воды медленно выделяется свободная HCOOH, при одновременном образовании в качестве продуктов р-ции Na-бордисалицилата и Na-бортартрата. В состав соли могут быть введены также органич. основания: хинин, кофеин и др. Пример 3. 120 *г* лимонной к-ты растирают вместе с 220 *г втор*-Na-фосфата, при этом смесь становится мягкой и затем застывает. При перемешивании с борформиатом смесь полностью высыхает. С Na-борформиатом при доступе воды и pH 5 смесь медленно выделяет HCOOH с образованием Na-диборцитрата-фосфата. Л. Михельсон

19040 П. Способ получения средства для лечения ожогов (Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Behandlung von Brandwunden) [Dr. Kade, Pharmazeutische Fabrik]. Пат. ФРГ 943793, 1.06.56

Растворяют декстрин в воде или лучше в 20%-ном водн. спирте до сиропообразной консистенции; к р-ру водн. геля из водорастворимого производного целлюлозы добавляют щел. р-р калийного мыла, содержащего крезол (Liquor cresoli saponatus) (I), фенол, ксиленол или их продукты хлорирования, или ~0,1 вес.% фенилмеркурацетата, или 0,02% 2-этилртутьмеркаптобензоксазол-5-карбоновокислого натрия, из расчета на общую массу. В полученной смеси растворяют при 50° 1—10 вес.% NaCl. Пример. В 1 *л* 20%-ного водн. спирта растворяют 1 *кг* декстрина так, чтобы получить р-р с тонкой сиропообразной консистенцией. К р-ру прибавляют 4 вес.% I и оставляют 24 часа стоять при 25° в закрытом сосуде. В другой посуде дают набухать в 2 *л* холодной воды) 50 *г* целлюлозогликолевокислого Na в течение 24 час. Соединяют равные объемы р-ра декстрина и гликолята, целлюлозы, нагревают смесь до 50° и растворяют при этой т-ре при перемешивании 20 *г* NaCl на 1 *л* смеси. Л. Михельсон

19041 П. Масса для суппозиториев и шариков. **Шлютер, Хак, Штальман, Мёле** (Verfahren zur Herstellung von Zäpfchenmassen. Schlüter Werner, Haak Alfred, Stalmann Gerhard, Möhle Gerhard) [Edelfettwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 941014, 29.03.56

Природные жиры, в частности растительные масла, расщепляют, свободные жирные к-ты дробно перегоняют, отбрасывая низшие и непредельные к-ты. Фракцию к-т с 12—16 атомами С и ИЧ < 5 этерифицируют глицерином или другим многоатомным спиртом, так чтобы этерификация была неполной и одна свободная OH-группа приходилась на 20 молекул эфира; этот эфир смешивают с эфирами жирных к-т в 16—20 атомов С в таком соотношении, чтобы т-ра плавления полученного продукта была ~40°, преимущественно 30—37°. К-ты из 100 *кг* кокосового масла перегоняют в вакууме. Собирают фракцию ~225°/20 *мм* с ИЧ 2, содержащую лауриновую, миристиновую и пальмитиновую к-ты. Ее этерифицируют избытком глицерина, пока ИЧ не будет < 5. Смешивают 60 ч. этого эфира при нагревании с 40 ч. тристеарата глицерина, получают массу с т. пл. 35—37°, полностью заменяющую масло какао. Вместо кокосового масла употребляют также масла: пальмовое, земляного ореха, хлопковое, гидрированные и др. О. Магидсон

См. также: Лекарств. в-ва: общие вопросы 6858Бх; органич. 17813, 17816—17818, 17861, 17879, 17880, 17903, 17922—17933, 17930, 17931, 17943, 17947, 17960, 18910, 18911; 6894Бх, 7252—7254Бх, 7258Бх, 7260Бх, 7263Бх, 7281Бх, 8047Бх, 8048Бх, 8065Бх, 8147Бх. Алкалоиды 18102, 18110, 18112, 18176, 18909; 7430Бх. Природные в-ва растит. происхожд. 6898Бх, 7261Бх, 8126Бх. Витамины 6826Бх, 7066Бх, 7093Бх, 7244Бх, 7414Бх, 7416Бх, 7424Бх, 7425Бх, 7437Бх, 7438Бх, 7721Бх, 7884Бх, 8029Бх. Гормоны 7109Бх, 7110Бх, 7143Бх, 7440Бх, 7884Бх; Антибиотики 18121, 18122; 6895Бх, 7274Бх, 7280Бх, 7286Бх, 7291Бх, 7294Бх, 7301Бх. Лекарств. формы 8086Бх, 8087Бх, 8121Бх, 8145Бх. Анализ 17630, 17642, 17655, 17656, 17660, 17668—17670, 17672; 6831Бх

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

19042. Химия на службе сельского хозяйства. Современные средства защиты растений. III. Родентициды. Ланге (Die Chemie hilft der Landwirtschaft. Die modernen Pflanzenschutzmittel III. Rodentizide. Lange B.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 6, 236—242

Обзор. Родентициды: производные кумарина (варфарин, кумахлор, пивалил), α-нафтилтиомочевина, скиллярены А и В, скиллирозид, $TlSO_4$, *n*-хлорфенилдиазотиомочевина (промурит), FCH_2COONa, Zn_3P_2, 2-хлор-4-метил-6-диметиламинопиримидин (кастрикс), эмульсии токсафена и эндрина. Часть II см. РЖХим, 1958, 12313. А. Грапов

19043. Общепринятые названия инсектицидов. Халлер (Common names of insecticides. Haller H. L.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 226—228 (англ.)

19044. Приготовление инсектицида-1059 внутрирастительного действия. Ли Цзюнь-лян (有機磷内吸殺蟲劑—1059的制備. 李君亮), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 8, 365—367; № 9, 410, 411—412 (кит.)

Обзор методов синтеза систокса. Библ. 27 назв. Ю. Баскаков

19045. Приготовление инсектицида 4049. Тэн Мин-да, Юй Сун-цянь (殺蟲劑4049的制備. 滕名達，余松潛), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 7, 323—324 (кит.)

Обзор. Методы получения и свойства O,O-диметил-S-1,2-дикарбоэтоксиэтилдитиофосфата (малатиона). Библ. 18 назв. Ю. Баскаков

19046. Влияние опыливания люцерны гексахлораном на развитие и урожай семян. Горшенин В. П., Кожевников А. Р., Тр. Омского с.-х. ин-та, 1957, 22, № 1, 161—171

Опыливание ГХЦГ посевов люцерны (Л) обеспечивает прибавку урожая семян для Л первого года жизни 11—107 *кг/га* (4—109%), для Л второго года жизни 17—113 *кг/га* (7—48%). Ускорения развития Л первого года жизни не наблюдается, ускорение созревания Л второго года жизни равно 9—14 дням. Ускорение созревания Л и урожай семян зависит от метеорологич. условий, состояния растений в момент опыливания, а также срока опыливания. И. Мильштейн

19047. Метаболизм хлорфенотана (ДДТ). Рот, Матсон, Ньюслейн, Хейс (Metabolism of chlorophenothane (DDT). Rothe Carl F., Mattson Arnold M., Nueslein Rose Marie, Hayes Wayland J., Jr), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 1, 82—86 (англ.)

В лимфатич. проток белой крысы хирургич. путем введена полиэтиленовая канюля, с помощью которой отбирались пробы лимфы для изучения содержания

в ней ДДТ и продуктов его метаболизма. Меченный по C^{14} ДДТ вводили крысам через рот. От 41 до 57% введенной дозы ДДТ обнаружено в лимфе, < 0,1% — в моче, от 7,4 до 37,1% не было поглощено и от 19,4 до 67,1% радиоактивности обнаружено в тушке. Таким образом из общего кол-ва поглощенного ДДТ в лимфу переходило от 47 до 65% ДДТ, причем от 14 до 46% ДДТ, содержащегося в лимфе, присутствовало в виде ДДЭ, образовывавшегося в результате биологич. разрушения ДДТ. Половина ДДТ или продуктов его превращения, попавших в лимфу, поступала в нее в первые 2,5—7 час. и 95% в течение 18 часов.
Ю. Фадеев

19048. Применение ДДТ и ГХЦГ для эффективной борьбы с вредителями. Нагараджа-Рао, Башир (DDT — BHC work for efficient pest control. Nagaraja Rao K. R., Basheer M.), Indian Farm., 1957, 7, № 4, 30—31 (англ.)

В с. х. Индии только за 1954—1955 гг. обработано препаратами ДДТ и ГХЦГ в общей сложности ~ 29 970 *га*, что дало дополнительный прирост с.-х. продукции на сумму 2,261 млн. рупий. Ю. Фадеев

19049. Показательный план борьбы с мухами с использованием хлордана в муссонной области Таиланда. Шульц, Крутков, Ситачитта (A demonstration project of fly control using «chlordane» in a monsoon area, Thailand. Schulz Karl Hechter, Crutkhow Chai, Sitachitta Chinda), J. Trop. Med. and Hyg., 1957, 60, № 6, 141—145 (англ.)

Проведены показательные испытания хлордана путем опрыскивания различных предметов в общественных местах. Е. Гранин

19050. Влияние хлорорганических инсектицидов на вкусовые качества овощей. Бердсалл, Уэккел, Чапман (Effects of chlorinated hydrocarbon insecticides on flavors of vegetables. Birdsall J. J., Weckel K. G., Chapman R. K.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 7, 523—526 (англ.)

Определено влияние линдана (I), альдрина, дильдрина, эндрина, хлордана и гептахлора на вкусовые качества 12 овощных культур. Инсектициды применяли в дозах, в 4 раза превышающих нормальные. Обрабатывали или почву или надземные части растений. Из 45 случаев явного определения изменения вкусовых свойств 26 приходились на почвенные обработки. Наиболее сильно влиял на вкусовые качества овощей I, особенно при консервировании. Тыква, свекла, кислая капуста легко изменяют вкусовые качества под влиянием инсектицидных обработок, тогда как томаты, огурцы, капуста, морковь и фасоль — в меньшей степени. Длительное хранение обработанных овощей в сыром или консервированном виде не приводит к каким-либо изменениям интенсивности привкуса. Хотя в опытах брались завышенные дозы, известно, что и меньшие дозы вызывают изменение вкусовых свойств и их нужно применять с известной осторожностью. Ю. Фадеев

19051. Дальнейшие опыты по борьбе с луковой мухой *Hylemya antiqua* (MG.) во внутренних районах Британской Колумбии. Финлисон (Further experiments on control of the onion maggot, *Hylemya antiqua* (MG.), in the interior of British Columbia. Finlayson D. G.), Canad. J. Plant Sci., 1957, 37, № 3, 252—258 (англ.)

Двухлетние опыты показали, что обработка семян лука дильдрином (I) в дозе 31 *г/кг* дает хороший эффект в борьбе с луковой мухой, не повреждает растений и дает наиболее высокий урожай товарного лука. Троекратная обработка почвы суспензией линдана (II) в дозе 1,12 *кг/га* за 1 обработку также высокоэффективна, но неэкономична по затратам труда и материалов. Каломель в дозе 1 *кг* на 1 *кг* семян дает удовлетворительный эффект при небольшом заражении вредителем, но стоимость этой обработки примерно в 12 раз выше, чем стоимость обработки I. 50%-ный порошок ДДТ в дозе 199 *г* на 1 *кг* семян дает высокий эффект, но объем инсектицида настолько велик, что происходит засорение сеялки и, кроме того, обработка ДДТ обходится в 5 раз дороже, чем I. При уменьшении же кол-ва ДДТ повышается повреждение растений вредителем. Обработка семян II в дозе 64,4 *г/кг* очень фитотоксична. При применении в тех же кол-вах альдрин менее фитотоксичен. Ю. Фадеев

19052. Экспериментальное исследование токсичности «термитен базилеум» — инсектицида на основе паратиона. Галло (Ricerche sperimentali sulla tossicità di un insetticida (*Termiten, Basileum*) a base di Parathion. Gallo Piero) Nuovi ann. igiene e microbiol., 1957, 8, № 4, 347—361 (итал.; рез. англ.)

Препарат (П) «термитен базилеум», уничтожающий термиты, представляет собой 0,5%-ный р-р паратиона в смеси алифатич. углеводородов (70%), хлорфенолов (7,5%) и хлорированной пластичной смолы (22%); LD_{50} П для крыс при накожном применении 4,1 *г/кг* для самки и 3 *г/кг* для самца; явления отравления: тонико-клонич. судороги, гипотония мышц, ускорение дыхательных движений с последующим замедлением до прекращения дыхания. На коже крысы и кролика явления гиперкератоза исчезли с прекращением смазывания П. Ежедневные введения 0,1 *мл* П в течение 6 дней в конъюнктивальный мешок глаза кролика не вызывали поражений роговицы. Промывание теплой мыльной водой кожи тотчас после смазывания ее П (доза 9—12,3 *г/кг*) предупредило появление симптомов отравления. К. Герцфельд

19053. Устойчивость комаров в долине Сан Джокуин в Калифорнии к инсектицидам. Гьюллин, Айзак (Present status of mosquito resistance to insecticides in the San Joaquin Valley in California. Gjullin C. M., Isaak Lewis W.), Mosquito News, 1957, 17, № 2, 67—70 (англ.)

При применении в течение 2,5 лет для борьбы с комарами в одном из районов Калифорнии малатиона (I) устойчивость к нему личинок и взрослых особей комара *Culex tarsalis* Coq. повысилась соответственно в 33 и 100 раз. У комаров *Aedes nigromaculis* устойчивость к I за это время не выработалась. Паратион (II) эффективен против обоих видов. Отсутствие устойчивости к II в районе, в котором II применялся в течение почти 6 лет, указывает на более медленное приобретение насекомыми устойчивости к II. Ю. Фадеев

19054. Тетрам. Новый английский акарицид для борьбы с вредителями плодов и хлопчатника.— (Tetram. New English acaricide for pests of fruit and cotton.—), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 6, 40—41, 122—123 (англ.)

Растворимый в воде системный акарицид тетрам (кислый щавелевокислый O,O-диэтил-S-β-диэтиламиноэтилтиофосфат) при обработке плодовых деревьев и хлопчатника в конц-ии 0,001—0,04% обеспечивает защиту от клещей в течение 2—3 месяцев. К. Бокарев

19055. Влияние на пчел опрыскивания с воздуха метасистоксом цветущей капусты кольраби. Палмер-Джонс, Форстер, Гриффин (Effect on honey bees of Metasystox applied from the air as a spray to cheu moellier. Palmer-Jones T., Forster I. W., Griffin L. A. M.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, A38, № 7, 752—769 (англ.)

Цветущая капуста кольраби обрабатывалась метасистоксом (I) в дозе 1,12 *кг/га* в 7 час. вечера, примерно за 12 час. до начала лёта пчел. Признаки отравления пчел из близлежащих ульев отмечены через 2 часа после начала утреннего сбора нектара, максим.

смертность наблюдалась через 4 часа и продолжалась до конца дня. Большинство пчел погибало в поле на обработанных растениях. Обследование ульев показало, что молодые пчелы не поражались, а все рабочие пчелы погибали. В лабор. условиях все пчелы, контактировавшиеся 3 мин. с поверхностью, увлажненной 1%-ным I, погибали через 1 час, а при экспозиции пчел с парами, образующимися из 1%-ного р-ра I в течение 1,5 час. гибель наступала через 5 час. При контакте с сухими остатками I на бумаге, на которой при опрыскивании 1%-ным р-ром I содержалось 0,63 *мг/см*^{2} I, и даже с бо́льшими остатками, гибели пчел не наблюдалось. Отсюда следует, что сухие остатки I в полевых условиях не опасны. LD_{50} I при индивидуальной обработке пчел 0,5 γ на 1 пчелу. Нектар обработанных цветов был высокотоксичен для пчел 3—4 дня. Опрыснутые растения в течение 9 дней в некоторой степени отпугивали пчел. Кроме того, пчелы не могли собирать с опрыснутых растений пыльцу, очевидно, в результате изменения ее физ. свойств под влиянием эмульгатора, содержащегося в р-рах I. Шмели, посещавшие опрыснутые растения, также погибали. Опрыскивание медоносных растений I рекомендуется проводить не позднее чем за 2 недели до начала цветения. Ю. Фадеев

19056. **Идентификация сульфона-метаболита, образующегося в растениях из тионового изомера систокса. Фукуто, Вулф III. Меткаф, Марч** (Identification of the sulfone plant metabolite of the thiono isomer of systox. Fukuto T. R., Wolf J. P., III, Metcalf R. L., March R. B.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 4, 399—401 (англ.)

У стодневных растений хлопчатника, обработанных тионовым изомером систокса из расчета 15 γ на 1 растение (всего ~ 1,6 *г*), срезали через 10 дней листья, которые гомогенизировали в воде. Центрифугированием гомогената удаляли твердые части растений, эфиром или C_6H_6 экстрагировали супернатантный слой для удаления растительных в-в, а затем $CHCl_3$. Из хлороформного экстракта выделяли хроматографированием на колонке метаболиты, ИК-спектр O,O-диэтил-O-2-этилсульфонилтиофосфата (сульфон), выделенного из растений и полученного синтетически, оказался идентичным. Сульфон обладает 15% общей радиоактивности экстракта. 85% общей радиоактивности содержит в-во с $R_f = 0{,}0$ (на пропиленгликолевой бумаге), не выделенное в чистом виде. К. Швецова-Шиловская

19057. **Интенсивность синергизма некоторых метилендиоксифенилацеталей с пиретринами или аллетрином при борьбе с комнатными мухами путем опрыскивания. Герсдорф, Пикетт, Бероза** (The intensity of synergism of some methylenedioxyphenyl acetals with pyrethrins or alletrin in house fly sprays. Gersdorff W. A., Piquett P. G., Beroza Morton). J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 4, 406—409 (англ.)

Как синергисты для пиретринов (I) и аллетрина (II) испытаны при соотношении I или II к синергисту как 1 : 10: 2-(2-*н*-бутоксиэтоксиэтил)-(III), 2-(этоксиэтоксиэтил)- (IV), 2-(бутоксиэтил)- (V), 2-(метоксиэтил)-(VI), 2-(хлорэтил)-этил-3,4-метилендиоксифенилацеталь, ацетальдегида (VII). Смеси в виде р-ров в масле испытаны на *Musca domestica* L. (приводится синергист и усиление инсектицидного действия смесей, содержащих I и II по отношению к действию чистых I, II): III, 22, 3,6; IV, 20, 3,6; V, 12, 3,0; VI, 5,5, 2,8; VII 3,1, 2,1. III и IV более эффективные синергисты, чем сульфоксид и пиперонилбутоксид. Паралізующий эффект высок для всех смесей. К. Швецова-Шиловская

19058. **Сравнение действия оптических форм эпиазаринина, азаринина и сезамина в смесях с пиретрином, предназначенных для борьбы с комнатными мухами путем опрыскивания. Герсдорф, Пикетт, Бероза** (Comparative effects of the optical forms of epiasarinin, asarinin, and sesamin in pyrethrum mixtures as house fly sprays. Gersdorff W. A., Piquett P. G., Beroza Morton), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 4, 409—411 (англ.)

Как синергисты пиретрина (I) (54% пиретрина-I и цинерина-I) испытаны на *Musca domestica* L. D- и L-сезамин (II), D- и L-азаринин (III) и D- и L-эпиазаринин (IV). В-ва испытаны в виде р-ров в очищ. керосине с добавкой в качестве промежуточного р-рителя 10 об. % ацетона. Наиболее активным синергистом I является II, менее активны III и IV. Все препараты по активности уступают лучшим синергистам, применяемым на практике. К. Щвецова-Шиловская

19059. **Инсектициды против рисового бурильщика. Миякэ** (二化螟虫防除と薬剤. 三宅利雄), 農業及園藝, Ногё оёби энгэй, Agric. and Hortic., 1956, 31, № 7, 958—960 (японск.)

19060. **Препараты для предохранения зерна при хранении. Уилбер** (Protectants for farm grain storage. Wilbur Donald E.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 8, 28—29, 99 (англ.)

В 1955 г. в США препаратами, предохраняющими при хранении зерно от вредителей, обработано ~ 1,41 млн. *м*^{3} зерна, в основном пшеницы, а всего, включая кукурузу сорго и другие злаки, ~ 5,3 млн. *м*^{3}. Наиболее эффективными препаратами являются составы, содержащие 0,08% пиретринов (I) и 1,1% синергетика — пиперонилбутоксида (II). Эти препараты применяют в дозе, которая в зависимости от способа применения дает остаток I и II соответственно 0,99—1,42 и 13,7 *мг/кг*. Ю. Фадеев

19061. **Опыты по определению эффективности различных акарицидов против двухточечного клеща на хмеле. Кроккер** (An experiment to determine the effectiveness of various acaricides in controlling the two-spotted mite on hop vines. Crocker W. A.), Wallerstein Labs Communs, 1957, **20**, № 69, 141—145 (англ.; рез. франц., исп., нем.)

В результате выработавшейся устойчивости клеща *Tetranychus bimaculatus* к фосфорорганич. инсектицидам последние не дают должного эффекта. Эффективными акарицидами против клеща на хмеле оказались арамит, келтан и особенно димит в дозах 0,56—1,78 *кг/га*. Однако вновь отрастающие листья подвергаются повторному заражению и нужно проводить обработки по мере необходимости в течение всего вегетационного периода. Ю. Фадеев

19062. **Полевые опыты с акарицидами против клещей на миндале и персиках. Саммерс** (Field tests of acaricides for control of spider mites on almonds and peaches. Summers F. M.), Hilgardia, 1956, **26**, № 1, 19—34 (англ.)

В борьбе с клещами *Bryobia praetiosa* K., *Tetranychus pacificus* McG. и *T. bimaculatus* Harvey, на миндале и персике изучено опрыскивание препаратами: генит-923 (I) (0,062—0,124%), овотран (II) (0,062—0,124%), колофог (0,6%), ИСО (0,6%), смесь ИСО + S (0,06 + 0,6%), колоспрей (0,6%), паста S (0,48%), легкие и средние масла (0,18%), сульфенон (III) (0,18%), арамит (IV) (0,02—0,04%), каратан (0,03%), димит (0,05%), ЭПН (0,25%), ОМПА (0,12%), неотран (0,048—0,096%), паратион (V) (0,03%), НП-602 (0,48%), хлорбензилат (VI) (0,045%), малатион (VII) (0,075%), ДН-289-овотран (0,022—0,06%), систокс (VIII) (0,028%), ТЭПФ (0,012%), генит-876 (IX) (0,6%) и диазинон (X) (0,109%). Против *B. praetiosa* эффективны I и II при опрыскивании в фазах поро-

зовения бутонов и опадения лепестков. Эти акарициды действуют в основном как овициды. **IV** в конц-ии 0,2% эффективен против *T. pacificus* и *T. bimaculatus* в течение 22—33 дней в зависимости от численности клещей. **II**, **III** и **IV** дали различные результаты против 2 видов *Tetranychus*, причины этого явления не установлены. **I** не убивал *T. bimaculatus* на персиках и *T. pacificus* на миндале и не проявил против этих видов овицидного действия. Удовлетворительные результаты дал как на персиках, так и на миндале ТЭПФ. ЭПН и **V** давали высокую начальную гибель клещей, но действовали недостаточно продолжительно. Сходные результаты дал **VII**. Акарицидное действие **VII** несколько более слабое, чем ЭПН и **V**. Результаты, полученные при использовании **VI**, **VIII**, **IX** и **X**, противоречивы. Остальные препараты дали посредственные или плохие результаты. Ю. Фадеев

19063. Влияние размера частиц ГХЦГ в эмульсиях на их инсектицидную активность. Канэко (γBHC乳剤の分散粒子の大小と殺虫効果. 金子武), **植物防疫**, Сёкубуцу боэки, Plant Protection, 1957, **11**, № 1, 18 (японск.)

19064. О влажности дустов. Судзуки, Уэсуги. Сёкубуцу боэки, Plant Protection, 1957, **11**, № 1, 25—28 (японск.)

Зависимость между влажностью инсектицидных дустов и способностью их к распылению. М. Гусев

19065. Остатки ДДТ и ДДД на томатах, перерабатываемых на сок. Миллер, Майлс, Санс (DDT and DDD residues on tomatoes processed into juice. Miller L. A., Miles J. R. W., Sans W. W.), Canad. J. Plant Sci., 1957, **37**, № 3, 288—291 (англ.)

Томаты (Т) опрыскивались суспензиями ДДТ и ДДД 4 раза за сезон в дозах соответственно 1,46—2,8 и 1,68 *кг/га*. Соответственно через 28 и 36 дней после последнего опрыскивания Т собирали, обмывали водой, отжимали сок и определяли содержание ДДТ и ДДД в Т до и после обмывания, в жоме и соке. Содержание остатков в Т было незначительным: для ДДТ от 0,27—0,72 до 0,19—0,22 *мг/кг* — после обмывания. для ДДД соответственно 0,8 и 0,03 *мг/кг*. Содержание ДДТ и ДДД в сыром жоме было соответственно 2,9—3,1 и 1,2 *мг/кг*. В полученном соке в обоих случаях содержание остатков было $< 0{,}02$ *мг/л* и выходило за пределы чувствительности метода анализа. Когда Т собирались сразу после последнего опрыскивания ДДТ и ДДД в дозах по 1,68—3,36 *кг/га*, то при обмывке плодов удалялось ~80% первоначального кол-ва остатков инсектицидов, оставшиеся 20% в основном концентрировались в жоме. В сок переходило незначительное кол-во остатков, и содержание в нем ДДТ и ДДД было соответственно 0,02—0,06 *мг/л* и 0,04—0,13 *мг/л*. Таким образом сок, полученный из Т, опрыснутых ДДТ и ДДД в любой период вегетации, не содержит опасных кол-в остатков этих инсектицидов. Ю. Фадеев

19066. Инсектициды в пищевых продуктах. Определение остаточного количества хлорированных углеводородов в биологическом материале и в пищевых продуктах. Едличка В., Черна В., Чехосл. мед. обозрение, 1957, **3**, № 2, 148—159

Описано применение метода сжигания для определения остаточных кол-в хлорсодержащих инсектицидов и фумигантов. Содержание HCl в продуктах сгорания определяют потенциометрич. титрованием. Р-р определяемого в-ва помещают в тигель для сожжения. Сожжение происходит в токе воздуха, продукты сгорания поглощаются в двух адсорберах с 5 *мл* 0,01 н. р-ра NaOH, содержащего 0,5% безводн. Na_2SO_3 (для восстановления Cl_2, который может выделяться при сжигании) и 0,5 *мл* глицерина. По окончании сожжения содержимое абсорберов подкисляют 4 н. р-ром H_2SO_4, доводят объем до 20 *мл* и титруют 0,005 н. р-ром $AgNO_3$. Приведены описание и чертеж аппаратуры для сожжения. Воспроизводимость методики проверена при определении ГХЦГ в рисе, картофельной шелухе и молоке и при анализе внутренних органов крыс, отравленных ГХЦГ, ДДТ и γ-ГХЦГ. Предельная чувствительность метода 2,5 γ Cl в 1 *мл*. Точность определения 2—11%. При применении неполярных р-рителей наличие неорганич. хлоридов анализу не мешает. Методика пригодна для определения ГХЦГ, ДДТ, токсафена, альдрина, метоксихлора, N-иприта, дихлорэтана, CCl_4, хлорпикрина, CH_3Br, иприта. И. Мильштейн

19067. Определение E 605 в биологических материалах. Шейбль, Штёр (Beitrag zum Nachweis von E 605 in biologischem Material. Scheibl Fr., Stöhr R.), Mikrochim. acta, 1957, № 3—4, 306—310 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод определения E 605 (**I**) в биологич. материалах, основан на обнаружении *n*-нитрофенола (**II**), S и фосфорной к-ты (**IV**). Исходный материал подкисляют винной к-той и перегоняют с водяным паром. Дистиллят (0,5—1 *л*) обрабатывают разб. р-ром NaOH и упаривают досуха на водяной бане. Появление желтого окрашивания указывает на наличие **II**. Другую часть сухого остатка сплавляют с металлич. Na и после экстракции водой и добавления нитропруссида Na определяют S (появление фиолетовой окраски). Для обнаружения **IV** в виде аммонийфосформолибдата желтого цвета часть сухого остатка обрабатывают царской водкой и в водн. вытяжку добавляют HNO_3 и молибдат NH_4. Если кол-во **IV** незначительно, пользуются методом Мюллера для определения **IV** в крови (Müller E., Z. phys. Chem., 1935, **237**, 35). Л. Вольфсон

19068. Вредное действие применения газообразного хлора как нематоцида на песчаных почвах. Дилз, Бейло (De gevolgen van het gebruik van chloorgas als ontsmettingsmiddel van cultuurgrond. Dilz K., Bijloo J. D.), Landbouwkund. tijdschr., 1957, **69**, №, 6, 467—470 (гол.; рез. англ.)

Для борьбы с *Heterodera rostochiensis* в песчаную почву вводили Cl (газ) в дозах 208, 416, 832 и 1664 *г/м*. При этом наблюдалось увеличение кислотности почвы и накопление хлоридов в почве. Растения картофеля показывают симптомы отравления Cl и недостаточности фосфатов. Через 2 года после обработки токсич. эффект наблюдается в меньшей степени.

К. Швецова-Шиловская

19069. Опыт дезинсекции бромистым метилом цветов гвоздики, пораженных *Cacoecia (-Tortrix) pronubana* Hüb., в лабораторном приборе под вакуумом. Бестаньо, Сантоккья (Prove di disinfestazione con bromuro di metile sotto vuoto, in apparecchiatura di laboratorio, di fiori di garofano attaccati da *Cacoecia (-Tortrix) pronubana* Hüb. Bestagno Giuseppe, Santocchia Antonio), Ann. sperim. agrar., 1957, **11**, № 4, XLVII—LXXV (итал.)

Дезинсекция, предназначенных для экспорта цветов гвоздики, пораженных личинками *Cacoecia (-Tortrix) pronubana* Hüb., произведена CH_3Br (**I**) в стеклянном приборе по 2 методам: 1) по американскому методу, состоящему в откачке стеклянного колпака с цветами до остаточного давления (ОД) 60 *мм* рт. ст., впуске **I**, выдержке 1,5 часа при ОД 160 *мм* рт. ст., откачке и впуске воздуха; 2) по французскому методу, состоящему в откачке до ОД 60 *мм* рт. ст., впуске смеси **I** с воздухом до ОД 610 *мм* рт. ст., выдержке 2 часа, откачке и впуске воздуха. Ост

мальные результаты по действию на личинки и предотвращению повреждения цветов получены по 1 методу при конц-ии I 40 $г/м^3$ и по 2 методу при конц-ии 30 $г/м^3$. К. Герцфельд

19070. **Фумигации почвы в борьбе с нематодами. Лир** (Soil fumigation for nematode control. Lear Bertrand), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 8, 40—43 (англ.)

Из новых эффективных препаратов отмечается 1,2-дибром-3-хлорпропан (I), не повреждающий растения и в 8—16 раз более эффективный, чем дибромэтан. С помощью I получен высокий эффект в борьбе с нематодами на томатах, при дозе 7,05 *л/га* (эффективность 89% в сравнении с 37% при применении смеси Д—Д в дозе 188 *л/га*). Другой новый почвенный нематоцид — N-метилдитиокарбамат Na дает хорошие результаты в борьбе с нематодами в дозах 336—448 *кг/га*. Ю. Фадеев

19071. **Изучение действия ядохимикатов с помощью изотопов. Поглощение бордосской жидкости листьями культурных растений. Фудзисава** (アイソトープによる農薬の追跡. 作物の葉によるボルドー液成分の吸收. 富澤長次郎), 農業及園藝., Ногё оёби энгэй, Agric. and Hortic., 1956, 31, № 11, 1533—1534 (японск.)

19072. **Фунгициды. Пиккардо** (Fungifughi e fungicidi. Piccardo Guido), Italia agric., 1957, 94, № 7, 595—601 (итал.)

Обзор. S- и Hg-содержащие препараты, системные фунгициды, антибиотики и др. К. Герцфельд

19073. **Соединения триалкилолова. Новая группа фунгицидов и бактерицидов. Мур** (Trialkyl-Zinn-Verbindungen. Eine neue Gruppe technischer Fungizide und Bakterizide. Muhr A. C.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 16, 357—358 (нем.)

Соединения триалкилолова (СТ) обладают высокими фунгицидными и бактерицидными свойствами и применяются против слизеобразующих микроорганизмов в бумажной пром-сти, а также для защиты древесины, текстиля, красок, лаков, эмалей и т. д. Применение в технике нашли окиси три *н*-бутилолова ($d^{20} = 1{,}17$) и бис-(три-*н*-бутилолова), ацетат, лаурат ($d^{20} = 1{,}05$), нафтенат ($d^{20} = 1{,}06$) и рецинат ($d^{20} = 1{,}11$) три-*н*-бутилолова. СТ по токсичности для теплокровных животных близки к фунгицидным соединениям Hg. А. Грапов

19074. **Опыты по борьбе против антракноза. Франсо, Мальбрюно** (Essais de lutte contre le brenner. Françot P., Malbrunot P.), Vignes et vins, feuillets techn., 1957, № 60, 2—5 (франц.)

Ряд новых фунгицидов (цинеб, купрозан, дитан, тиазот, карбоцинеб и др.) испытан для борьбы с антракнозом винограда, вызываемым *Gloeosporium ampelophagum*, как самостоятельно, так и вместе с соединениями Cu. Хорошие предварительные результаты дала колл. S. Г. Валуйко

19075. **Исследования по предотвращению возникновения плесени на экспортируемых товарах. Часть I. Плесени, повреждающие изделия из бамбука. Ивамото, Курихара. Часть II. Влияние температуры и влажности на развитие плесени на бамбуке. Ивамото, Курихара, Сига** (輸出製品の防黴に關する研究. 第2報. 黴類の發生と温度及び濕度との關係について. 岩本博道, 栗原一男, 志賀正幸), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, 15, № 6, 237—240; № 7; 282—286 (японск.)

19076. **Исследование возникновения плесени на окрашенных поверхностях и мер борьбы с ней. VI. Фунгицидные свойства неорганических и органических пигментов масляных красок. Тэрамото, Йосии, Каваи** (油性ペイントにおける無機·有機顔料の對黴動向. ペイントに發生する黴とその防黴に關する研究. 第6報. 寺本四郎, 吉井宗平, 川合繁昌), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1956, 59, № 5, 573—576 (японск.)

Часть V см. РЖХим, 1956, 36507.

19077. **Протравители, предохраняющие семена пшеницы от *Tilletia tritici* Winter. Накадзава** (小麥腥黑穗病防除種子消毒劑の氣化作用. 中澤雅典), 農業技術. Ногё гидзюцу, 1956, 11, № 11, 469—470 (японск.)

19078. **Сравнительное изучение действия фунгицидов на болезнь манильской конопли. Рейес** (Estudio comparativo fungicidas en el control de la mancha de la hoja del abaça en Tingo Maria. Reyes V. Matias)), Bol. trimestr experim. agropec., 1956, 5, № 2, 2—5 (исп.)

19079. **Антибактериальные добавки. Стюарт** (Antimicrobial additives. Stuart L. S.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 5, 95, 97, 99, 101, 233 (англ.)

Рассматривается вопрос о распространении действия закона по инсектицидам на бактериостатич. и фунгистатич. в-ва, применяемые для обработки тканей, бумаги, красок, резины и других материалов. Ю. Фадеев

19080. **Изучение новых гербицидов — пентахлорфенола и СМУ. I. Общая характеристика. Араи, Кавасима. II. Действие на суходольный рис и зерновые культуры при послепосевной сплошной обработке почвы. Араи, Мияхара** (新除草劑 PCP. CMU に關する研究. 第1報.—般的な作用特性について. 荒井正雄, 川島良一. 第2報. 播種後全面土壤處理における陸稻及び麥類に對する作用特性について. 荒井正雄, 宮原益次), 農業及園藝, Ногё оёби энгэй, 1957, 32, № 6, 925—926; № 7, 1075— 1076 (японск.)

19081. **Опыты с препаратом монурон для борьбы с сорняками в посевах овощных культур. Робертс** (Trials with monuron for weed control in some direct-sown vegetable crops. Roberts H. A.), J. Hortic. Sci., 1957, 32, № 3, 142—148 (англ.)

Проведены 2-летние опыты для установления отзывчивости ряда овощных культур и однолетних сорняков к довсходовому внесению монурона (N-*n*-хлорфенил-N′,N′-диметилмочевина) (I). На легких почвах I в дозе 0,56 *кг/га* поражает 80% сорняков овощей, однако *Fumaria officinalis L.*, *Veronica hederaefolia L.*, *V. persica* устойчивы к дозам до 2,24 *кг/га*. Свекла, горох и морковь не чувствительны к I в дозе 0,28 *кг/га*, однако в годы с большим кол-вом осадков I в дозе $\geqslant 0{,}56$ наносит ущерб этим культурам. Л. Стонов

19082. **Использование гидразида малеиновой кислоты в огородничестве.—** (マレイン酸ヒドラジッドの蔬菜園藝への利用), 農業技術, Ногё гидзюцу, 1956, 11, № 122, 512—516 (японск.)

19083. **Новый гербицид — 2-хлор-4,6-*бис*-(этиламино)-*симм*-триазин. I. Общая характеристика гербицидного действия и действие на пшеницу. Кавасима, Мияхара** (新除草劑 2-chloro-4,6,bis-(ethylamino)-s-triazine[CAT に關する研究. 第1報. 一般的な作用特性及び小麥に對する作用特性について. 川島良一 宮原益次), 農業及園藝, Ногё оёби, энгэй, Agric. and Hortic., 1957, 32, № 7, 1079—1081 (японск.)

19084. **Дефолиирующая активность некоторых органических соединений. Сингх** (Activity in certain organic compounds on the abscission. Singh J. P.), Indian J. Hortic., 1956, 13, № 4, 165—180 (англ.)

Обработка срезов черенков ланолиновыми пастами, содержащими 4,4′-метилен-*бис*-(3-окси-2-нафтойную) к-ту, 1-окси-, 3-окси-2-нафтойную к-ту и 2,3,5-трийод-

бензойную к-ту в конц-ии 0,001—0,1%, стимулирует опадение листьев *Coleus blumei* L. Скорость опадения прямо пропорциональна конц.-ии препаратов в пасте. 1-Нафтойная к-та, нанесенная на срез в конц-ии 0,001%, задерживает, а в конц-ии 0,1% — ускоряет опадение листьев *C. blumei*. В. Лившиц

19085 К. Успехи исследований в области применения пестицидов. Том I. Ред. Меткаф (Advances in pest control research. Vol. 1. Ed. Metcalf R. L. New York — London, Interscience, 1957, vii, 514 pp. ill., 88 sh.) (англ.)

19086 П. Способ получения 4-оксикумаринов, замещенных в положении 3. Кнёвенагель (Verfahren zur Herstellung von in 3-Stellung substituierten 4-Oxycumarinen. Knoevenagel Kurt) [C. F. Spiess & Sohn, Norddeutsche Affinerie]. Пат. ФРГ 947165, 9.08.56

4-оксикумарины, замещ. в положении 3, получают р-цией 4-оксикумарина (I) с соединениями общей ф-лы RCH=C(R′)R″ (R — замещ. или незамещ. фенил; R′ — этерифицированная карбоксильная группа; R″ — ацил). 10 *г* бензальацетоуксусного эфира (II), 7,4 *г* I и 0,5 *г* Na-фосфата в 150 *мл* воды кипятят 4 часа, по охлаждении отделяют и кристаллизуют из водноацетоновой смеси этиловый эфир α-ацетил-β-фенил-β-(4-оксикумаринил-3)-пропионовой к-ты (III), выход ~ 25%, т. пл. 149—151°; т-ра плавления гидрата III 114—116° (из толуола или C_6H_6 в присутствии небольшого кол-ва воды). Р-р 34,7 *г* II в 30 *г* диоксана приливают в течение 4 час. в кипящий р-р 26,5 *г* I и 2 *г* Na-фосфата в 70 *г* диоксана, кипятят еще 30 мин., подкисляют и отгоняют в вакууме диоксан, остаток промывают водой и кристаллизуют из толуола, получают III, выход 55%. Приведены еще 4 аналогичных примера получения III. 18 *г* I, 28 *г* бензоилуксусного эфира и 1 *г* пиридина в 100 *мл* воды кипятят 2 часа, после чего горячим сливают водн. слой с образовавшейся вязкой массы, несколько раз промывают горячей водой и в заключение смесью ацетона с водой, получают этиловый эфир α-бензоил-β-фенил-β-(4-оксикумаринил-3)-пропионовой к-ты, т. пл. ~186°. Полученные замещенные в положении 3 I обладают сильным антикоагулирующим действием и поэтому активны в качестве родентицидов. В. Уфимцев

19087 П. 1-хлор-1,2,3,4,4-пентафтор-бутадиен-1,3. Ру, Дейвис (1-chloro-1,2,3,4,4-pentafluoro-1,3-butadiene. Ruh Robert P., Davis Ralph A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745885, 15.05.56

Для получения нового фуміганта — 1-хлор-1,2,3,4,4-пентафторбутадиена-1,3 ($CFCl{=}CFCF{=}CF_2$) (I) в 2-*л* колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником помещают 317 *г* Zn-порошка и 75 *мл* абс. C_2H_5OH (II), затем за 3 часа добавляют 708 *г* 1,1,2,3,4-пентахлор-1,2,3,4,4-пентафторбутана (III) в равном объеме абс. II и еще 275 *мл* II. Реакционную смесь кипятят 8 час., охлаждают, промывают водой, сушат и выделяют I, т. кип. 35—38°/754 *мм*, d^{25} 1,471; III (т. кип. 168°/739 *мм*) получен с выходом 47,7% из 1,1,2,3,4,4-гексахлор-1,2,3,4-тетрафторбутана действием $SbCl_2F_3$ в закрытом аппарате при т-ре 250°. I испытан для борьбы с личинками *Attagenus piceus* Ol. и взрослыми особями *Tribolium Confusum* Duv. Фумигация проводилась в закрытой камере 16 час. при 25° и конц-ии I 8 *г/м*^{3}. Наблюдалась 100%-ная гибель обоих видов насекомых. Л. Вольфсон

19088 П. Изомеризация гексахлорциклогексана. Мейер (Isomerization of hexachlorocyclohexane. Meyer Robert H.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2749373, 5.06.56

Метод превращения одного из изомеров ГХЦГ в один или несколько других изомеров состоит в нагревании при 130—200° смеси ГХЦГ с 1—10% $AlCl_3$ (I) под давлением. Образования трихлорбензола при этом не наблюдается. Смесь 12,4 *г* α-ГХЦГ (II) и 0,248 *г* I в стеклянной трубке помещают в автоклав, в который под давлением 45 *атм* вводят HCl-газ (III), нагревают 1 час при 170° и получают 78% неизмененного II и 13% δ-ГХЦГ (IV). Смесь 28,5 *г* γ-ГХЦГ (V) и 0,57 *г* I нагревают 30 мин. в той же аппаратуре (т-ра 140—157°, давление III 21,4 *атм*) и получают продукт, содержащий 45% II и 42% IV. V смешивают с 5,6% I, нагревают 2,5 часа в запаянной трубке при 170—190° и получают смесь, содержащую (в %): II 72; IV 11,9 и ε-ГХЦГ 12,3. Л. Вольфсон

19089 П. Метод получения высокоэффективного для борьбы с вредителями изомера гексахлорциклогексана путем превращения одних изомеров в другие. Чижевский (Verfahren zur Gewinnung von zur Schädlingsbekämpfung geeigneten hochwirksamen Hexachlorcyclohexanisomeren durch Isomerenumwandlung. Czyzewski Alfred) [Schering A.-G.] Пат. ФРГ 955948, 10.01.57

Высокоэффективные в качестве инсектицидов изомеры ГХЦГ получают превращением неактивных изомеров в присутствии порошкообразного Al (I) при нагревании и пропускании газов. Смесь 20 *г* α-ГХЦГ (II) и 0,1 *г* нагревают 25 мин. при 200°, обрабатывают разб. HCl-к-той (1 : 3), отгоняют с водяным паром и получают 14 *г* продукта, содержащего 1,8% γ-ГХЦГ (III) (определено биологич. путем). Продукт разбавляют тальком до содержания 1% III и применяют для борьбы с вредителями леса. 50 *г* II с т. пл. 156,5—157,5° нагревают до 200°, добавляют 0,5 *г* I, освещают 15 мин. УФ-светом (лампа Osram HQS 500) при одновременном пропускании через плав газа (O_2, N_2 или CO_2). Продукты р-ции обрабатывают, как описано выше, и получают 33 *г* в-ва с содержанием III (определено биологич. путем) при пропускании O_2 1,6%, N_2 1,9—2,0%, CO_2 1,5%; в отсутствие газов 1,2%. Л. Вольфсон

19090 П. Улучшенный препарат гексахлорциклогексана. Тецнер (Veredlung von Hexachlorcyclohexan. Tetzner Hans S.). Пат. ГДР 12756, 12.02.57

При сплавлении ГХЦГ с $C_{10}H_8$, взятых в соотношениях от 1 : 2 до 19 : 1, получаются препараты (П), обладающие сильным инсектицидным действием по отношению к устойчивым видам насекомых и не имеющие неприятного запаха. П, содержащий ГХЦГ и $C_{10}H_8$ в соотношении 1 : 1 по инсектицидному действию, равен 90%-ному линдану. При сплавлении компонентов к смеси могут быть добавлены также C_2Cl_6, *n*-$Cl_2C_6H_4$, хлороформацетон, ДДТ и др. инсектициды. П активны по отношению к резистентным вредителям. И. Мильштейн

19091 П. Новый инсектицид, содержащий серу. Дельпеш (Nouveau soufre insecticide. Delpech Paul). Франц. пат. 1122190, 3.09.56

Комбинированный дуст γ-ГХЦГ и S готовят перемешиванием 1,25 *кг* линдана, 80 *кг* S и 18,75 *кг* силиката Al. В качестве смачивателя и прилипателя можно прибавлять лигносульфонаты. Препарат обладает одновременно и инсектицидными и фунгицидными свойствами. К. Бокарев

19092 П. Метод применения линдана. Салливан, Бейберс (Method of applying lindane. Sullivan William N., Babers Frank H.). Пат. США 2750252, 12.06.56

Инсектициды с малой упругостью паров — линдан (I) (упругость пара $9{,}4 \cdot 10^{-6}$ *мм* при 20°), хлордан (II) (соответственно $4{,}14 \cdot 10^{-6}$ *мм*), альдрин (III) ~ $9 \cdot 10^{-6}$ *мм*), паратион ($3{,}8 \cdot 10^{-5}$ *мм*) могут при-

меняться для фумигации помещений с помощью фильтро-вентиляционной установки, представляющей собой вентилятор, который прогоняет воздух через фильтр, состоящий из сит, сделанных из стекловолокна (оптимальная толщина волокна 0,1 *мм*). Фильтр опрыскивают ацетоновым р-ром инсектицида; после испарения ацетона на волокнах остаются кристаллы размером 50—100 μ. Чтобы кристаллы не осыпались, фильтр предварительно слегка смачивают тяжелым маслом. Большая поверхность кристаллов и интенсивный ток воздуха дают возможность в короткий срок насытить воздух парами инсектицида (воздух, насыщ. парами I при 20°, содержит 0,00016 *мг/л*). При наличии установки для кондиционирования воздуха фильтр может быть подключен к ней. При фумигации помещений и самолетов указанным способом мухи и комары уничтожались в течение 10—20 мин.; наиболее длительное время — 2—18 час.— требовалось для уничтожения тараканов и мучного хрущака. Наиболее эффективно применение III, затем I и II.

Г. Швиндлерман

19093 П. Способ хлорирования арилнитроалкенов. Джонсон (Process for chlorinating arylnitroalkenes. Johnson Arnold N.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2762848, 11.09.56

Новый способ произ-ва 1-арил-2-нитро-1,2-дихлоралканов (I) (арил — фенил, толил, моно- или полигалоидфенил, моно- или полигалоидтолил; алифатич. цепь I содержит 2—6 атомов С) присоединением Cl_2 к 1-арил-2-нитроалкенам-1 (II) состоит в действии большого избытка Cl_2-газа на II в присутствии 1—15%-ного водн. р-ра NaOH или KOH (0,5—5 молей щелочи на 1 моль II) при 0—45°. Cl_2 пропускают 2—6 час. со скоростью 1 моль Cl_2 на 1 моль щелочи в час, затем смесь оставляют при ~20° на 6—72 час. (в случае 1-арил-2-нитроэтиленов равновесие р-ции наступает еще в процессе хлорирования, в случае высших гомологов требуется большее время для достижения равновесия, напр. при хлорировании 1-арилнитробутиленов-2 и 1-арилнитропентенов-2 необходима выдержка в течение 18—24 час.). Реакционную массу подщелачивают, отделяют органич. слой, который промывают водой, и отфильтровывают от твердых примесей. После высушивания получают I в виде вязких масел. Указанным методом 1-фенил-2-нитропропилен-1, -бутилен-1, -пентен-1, -гексен-1, -этилен, 1-толил-2-нитропропилен-1, -бутилен-1, -пентен-1, -гексен-1 и -этилен превращены соответственно в 1-фенил-2-нитро-1,2-дихлорпропан (III), -бутан, -пентан, -гексан, -этан, 1-толил-2-нитро-1,2-дихлорпропан, -бутан, -пентан, -гексан и -этан (обладает сильным лакриматорным действием). Из 1-арил-2-нитроалкенов-1, в которых арил — моно- или полигалоид-замещ. фенил или толил, получены соответствующие 1-арил-2-нитро-1,2-дихлоралканы. I применяются как инсектициды и служат исходными в-вами для синтеза инсектицидов.

И. Шалавина

19094 П. Способ получения тетраалкиловых эфиров монотионопирофосфорной кислоты. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Monothiono-pyrophosphorsäure-tetraalkylestern. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953795, 6.12.56

Инсектицидные тетраалкиловые эфиры получены по схеме: $(RO)_2P(S)ONH_4 \rightleftarrows (RO)_2P(O)SNH_4 + COCCl_2$-$[CSCl_2]$ → $(RO)_2P(S)OC(O)[S]SP(O)(OR)_2$ → $(RO)_2P(O)$-$OP(S)(OR)_2 + COS[CS_2] + NH_4Cl$. Р-цию осуществляют в присутствии р-рителей: C_6H_6, толуол (I), ксилол. К 38 *г* NH_4-соли O,O-диэтилтионофосфорной к-ты (II) в 200 *мл* I при 60° прибавлен р-р 12 *г* $CSCl_2$ (III) в 12 *мл* I. Образующийся промежуточный продукт оранжевого цвета разлагается через ½—1 час, после чего выделяют 28 *г* O,O,O,O-тетраэтилмонотионопирофосфорной к-ты (IV), т. кип. 90°/0,05 *мм*. При т-ре ~20° р-ция проходит за 8 час., выход 88%. При действии 20 *г* $COCl_2$ (V) на 76 *г* II в 400 *мл* I выделено 45 *г* IV, т. кип. 90—92°/0,05 *мм*. Аналогично из 60 *г* NH_4-соли O,O-диметилтионопирофосфорной к-ты с 20 *г* III (3 часа, 50°) и с 20 *г* V (12 час., ~20°) соответственно получено 40 *г* (т. кип. 80°/0,01 *мм*) и 37 *г* (т. кип. 78—84°/0,01 *мм*) O,O,O,O-тетраметилмонотионопирофосфорной к-ты.

А. Грапов

19095 П. Средство для борьбы с вредителями. Шерер, Штелер, Френш (Schädlingsbekämpfungsmittel. Scherer Otto, Stähler Gerhard, Frensch Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 958968, 28.02.57

Для борьбы с *Musca domestica* применяют соединения общей ф-лы: $3\text{-}CF_3\text{-}4\text{-}NO_2\text{-}C_6H_3X(X)P(OR)_2$, где $R = CH_3$ (I), C_2H_5 (II), C_3H_7, C_4H_9 X=O или S, в виде аэрозолей, дустов, эмульсий, суспензий или р-ров, самостоятельно или в комбинации с другими препаратами или синергистами. При испытании путем опрыскивания 0,1%-ные р-ры I и II в керосине в дозе 2 *см³/м³* вызывают соответственно 95—97 и 96—99%-ную смертность *M. domestica*; смесь 5 ч. I + + 6,5 ч. керосина + 3,5 ч. дипентена в виде аэрозоля в конц-ии 0,3 *г/м³* уничтожает 90% мух. O,O-диметил-O-(3-хлор-4-нитрофенил)-тиофосфат действует слабее I и II в 2—10 раз.

А. Грапов

19096 П. Производство фосфорамидов. Сол, Годфри (Manufacture of phosphorus amides. Saul George A., Godfrey Kenneth L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2752392, 26.06.56

Соединения общих ф-л $(R)_2NP(X)Cl_2$, $[(R)_2N]_2P(X)Cl$, $[(R)_2N]_3PX$, $[(R)_2N]_2P(X)—X—P(X)[N(R)_2]_2$ (где X—O или S) получают взаимодействием $PXCl_3$ с диалкиламинами при —15—30° в инертном р-рителе в присутствии связывающих выделяющийся HCl гидроокисей щел. (щел.-зем.) металлов или Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_3PO_4; нейтрализующие агенты вводятся в твердом виде или в виде конц. р-ров. Соединения того или иного типа получают, регулируя мол. соотношения реагентов; при этом амин и щелочь берут в избытке ⩽10%. Так, к 1,34 моля $POCl_3$ в трихлорэтилене (I) (3,7 *г* на каждый 1 *г* $POCl_3$) при (—5) —5° и перемешивании медленно добавляют 3 моля $(CH_3)_2NH$; при 0—5° перемешивают 5—10 мин. и в течение 40 мин. добавляют 0,74 моля $Ca(OH)_2$, затем в течение 20 мин. при 0 —5° — 1,48 моля NaOH в виде 50,9%-ного р-ра. Органич. слой затем отделяют, фильтруют и фракционируют, получая с выходом 80,5% 97%-ный *бис*-(диметиламидо)-хлорфосфат. Аналогично (с применением в качестве р-рителей $CHCl_3$, дихлорэтана; в качестве нейтрализующих в-в — Na_2CO_3, р-ров NaOH, KOH) получены: *бис*-(диэтиламидо)-хлорфосфат, *бис*-(диметиламидо)-хлортионофосфат; т-ра кристаллизации 21,6°, т. кип. 80—82°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5209; диметиламидодихлортионофосфат; выход 33,4%, т. кип. 89—90°/16 *мм*; гексаметилфосфорамид, т. кип. 94—96°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4569; диметиламидодихлорфосфат, т. кип. 90—91°/22 *мм*. В р-р 306,8 *г* $POCl_3$ в 880 *г* I в течение часа вводят 190 *г* $(CH_3)_2NH$ при т-ре < 30°; затем охлаждают смесь до 0—10° и в течение 50 мин. вводят 340 *г* Na_2CO_3 и перемешивают 2 часа. В течение 2½ час. т-ру поднимают до 70°, 4 часа перемешивают при этой т-ре, охлаждают до комнатной т-ры, отфильтровывают осадок солей и промывают его I, от фильтрата при 110°/30 *мм* отгоняют р-ритель, осветляют продукт небольшим кол-вом атапульгита и фильтруют, получая технич. октаметилпирофосфорамид; выход 87,5%.

Г. Швиндлерман

19097 П. Масло для опрыскивания садовых культур. Джонс (Horticultural spray oil. Jones Paul R.)

[Shell Development Co.]. Канадск. пат. 510208, 15.02.55

Садовые культуры опрыскивают р-ром ротенона в минер. масле, к которому для увеличения растворимости ротенона добавлена смесь полихлорированных пропиленов и пропанов (бутиленов и бутанов).

Г. Швиндлерман

19098 П. Средство борьбы с вредителями. Хакман (Schädlingsbekämpfungsmittel. Hackmann Johannes Thomas) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 964451, 23.05.57

Для борьбы с насекомыми применяют водн. р-ры алифатич. цианацилгидразидов в присутствии эмульгаторов или без них. 0,1%-ный водн. р-р цианацетилгидразида вызывает 100%-ную смертность тлей, находящихся на *Phaseolus vulgaris* L., на следующий день после обработки.

А. Грапов

19099 П. Трет-бутилцианметилцианамид и применение его для борьбы с трипсами. Бенневилл, Экснер (Tert-butylcyanomethyl cyanamide and process of killing thrips therewith. Benneville Peter L. de, Exner Lawrence J.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2765253, 2.10.56

Трет-бутилцианметилцианамид ($(CH_3)_3CN(CN)CH_2CN$) (I) — эффективное средство для борьбы с трипсами на растениях — готовят в 2 стадии. В 1-й стадии взаимодействием *трет*-бутиламина (II), CH_2O (III) и HCN (IV) получают N-*трет*-бутиламиноацетонитрил (V), из которого во 2-й стадии при р-ции с хлор-(VI) или бромцианом в присутствии в-ва, связывающего HCl (неорганич. основания, амины, избыток V), образуется I. К 150 ч. II за 20 мин. прибавляют 164 ч. 36,5%-ного водн. р-ра III (15—20°, перемешивание). К перемешиваемой смеси за 30 мин. при 15—25° добавляют 54 ч. безводн. IV и перемешивание продолжают 90 мин. при ~20°. По окончании р-ции смесь экстрагируют 335 *мл* C_6H_6, р-ритель отгоняют и получают 159 ч. V, т. кип. 80—84°/1,4 *мм*. К р-ру 66 ч. VI в 45 ч. C_6H_6 при т-ре < 25° постепенно при перемешивании прибавляют р-р 56 ч. V в 30 ч. C_6H_6. Затем последовательно при т-ре ≤ 25° вводят р-р 34,5 ч. K_2CO_3 в 50 ч. воды, р-р 56 ч. V в 30 ч. C_6H_6 и снова р-р 34,5 ч. K_2CO_3 в 50 ч. воды. Затем смесь перемешивают при т-ре ~30°, фильтруют, отделяют бензольный слой и перегоняют. Выход I ~118 ч., т. кип. 129—134°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4506, d_{25}^{25} 0,9742. Для борьбы с трипсом I можно применять в виде дустов, р-ров в органич. р-рителях и в виде эмульсий. В конц-иях 0,01—1% I обеспечивает полное уничтожение трипсов. При конц-ии 0,00001% гибнет > 95% вредителей. Метилцианметилцианамид в конц-ии 0,1% уничтожает только 3% трипсов, а октилцианметилцианамид 78% трипсов.

К. Бокарев

19100 П. Инсектицидное средство. Вейлер (Insekticides Mittel. Weiler Paul) [Novum Apparatebau- und Vertriebs-G. m. b. H. Fabrikation chem.-pharm. Präparate]. Пат. ФРГ 961505, 4.04.57

Инсектицидное и отпугивающее насекомых средство содержит 90—95% 2-этилгександиола-1,3 (I) и 10—5% 1,3-бутиленгликоля. Смесь также токсична для насекомых, как 100%-ный I, но менее ядовита для человека и животных. Препарат применяют путем втирания, опрыскивания или в виде тумана.

И. Мильштейн

19101 П. Способ борьбы с вредителями газацией фосфористым водородом. Херц (Verfahren zur Schädlingsbekämpfung durch Vergasung mittels Phosphorwasserstoff. Herz Edmund Ritter, von). Пат. ФРГ 965609, 13.06.57

Небольшие кол-ва фосфидов Ca, Mg и Al, применяющихся для борьбы с вредителями, получают на месте применения простым поджиганием смеси мелкораздробленных металлов или их сплавов с красным P без предварительного, как обычно, разогрева до 500°. Для повышения устойчивости смеси к O_2 и влаге воздуха к ней добавляют амины (анилин, толуидин, моно-, ди- и триэтаноламины) и карбонаты, металлы которых способны образовывать нерастворимые фосфаты. Рекомендуются составы (в %): P 50 + Al 50; P 45 + Mg 55; P 20 + силицид Al 80; P 46 + Al 49 + + $CaCO_3$ 4 + анилин 1.

А. Грапов

19102 П. Фунгицидное средство, особенно пригодное для применения в виде туманов. Рейзенер (Fungizide Mittel, die besonders zur Vernebelung geeignet sind. Reisener Hermann) [Gebr. Borchers A.-G.]. Пат. ФРГ 954462, 20.12.56

В качестве фунгицидов применяют металлич. соли полуэфиров органич. дикарбоновых к-т (ДК) общей ф-лы $(ROOCX^1XCOO)_2Y$, где X и X^1 — водород, алкил или арил; R — эфиробразующий остаток спирта (C); Y—Zn, Cu или Fe. Соли эфиров получают при смешивании водн. р-ров солей металлов и щел. солей полуэфиров ДК. В качестве ДК берут щавелевую, малеиновую, янтарную, малоновую, глутаровую, фталевую, нафталевую к-ту; в качестве C—CH_3OH, C_2H_5OH, $(CH_3)_2CHOH$ или $C_6H_5CH_2OH$. Для получения препаратов с высоким содержанием металла рекомендуется брать в р-цию ДК и C с низким мол. весом. Препараты применяют путем опыливания или опрыскивания зеленых растений или в виде туманов, в 2 последних случаях к фунгицидам добавляют р-рители (C_6H_6, CH_2Cl_2 или трихлорэтилен). К препаратам можно добавлять инсектициды.

И. Мильштейн

19103 П. Органические сульфиды и их приготовление. Фленнер (Organic sulfides and their preparation. Flenner Albert A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2766274, 9.10.56

Окислением солей этилен-*бис*-дитиокарбаминовой к-ты (I) в водн. р-рах при т-ре немного ниже комнатной получают кристаллич. продукт (предположительно этилентиураммоносульфид), который в виде 5%-ного дуста (в частности, с 47,5% талька и 47,5% фуллеровой земли в качестве наполнителей) или в виде водн. дисперсий применяется в качестве фунгицида для опрыскивания растений. К р-ру 384 вес. ч. динатриевой соли I в 2116 вес. ч. воды в течение 85 мин. добавляют смесь 170 вес. ч. 30%-ной H_2O_2 и 153 вес. ч. 98%-ной H_2SO_4 в 700 вес. ч. воды, поддерживая т-ру в пределах 7—17°, pH в пределах 6—10. Кристаллич. продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме; выход 251 вес. ч.; в-во мало растворимо в ацетоне (1 *г* в 500 *мл* при кипении).

Г. Швиндлерман

19104 П. Фунгицидные составы и методы борьбы против грибковых болезней растений (Compositions fongicides et méthodes de lutte contre les meladies cryptogamiques des végétaux) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1119620, 22.06.56

Фунгицидный состав готовят смешением 100 ч. этиленбисдитиокарбамата Mn (I) и 0,25—5 ч. растворимой в воде метилцеллюлозы (II), последняя уменьшает фитотоксичность I и продлевает его фунгицидное действие. Составы можно применять в виде дустов и водн. дисперсий. Пример: технич. I смешивают со II (вязкость 15 *спуаз*) и получают продукт, содержащий 0,5% II и 95,5% I. Водн. дисперсия, применяемая для опрыскивания растений, содержит 0,95 *кг* I в 100 *л* р-ра.

К. Бокарев

19105 П. Фунгицидные препараты. Хейна, Рименшнейдер, Штаудерман (Fungizide Mittel. Heyna Johanns, Riemenschneider Wilhelm, Staudermann Wilhelm) [Farb-

werke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 952479, 15.11.56

Предложены фунгициды общей ф-лы (R) ($X_nC_6H_{4-n}$-SO_2R' (I), где R — Н, алкил или NO_2, X — галоид, $n = 2$—4, R' — $CH{=}CH_2$ или CH_2CH_2Cl. I применяют самостоятельно и в смесях с наполнителями, диспергаторами, прилипателями и эмульгаторами, а также в комбинациях с другими инсектицидами и фунгицидами. Синтез I описан на примере 2,3,5,6-тетрахлорфенил-β-хлорэтилсульфона (II) (т. пл. 133—135° (из CH_3OH)), который получен хлорированием при 50—60° р-ра фенил-β-хлорэтилсульфона в $ClSO_3H$ в присутствии CuJ. На винограде, обработанном 10%-ным препаратом II в конц-ии 0,5% и зараженном конидиями *Plasmopara viticola,* рост грибов не наблюдался. 0,03%-ная суспензия II полностью подавляет рост *Fusicladium dendriticum.* Суспензия 10%-ного препарата 2,3,5,6-тетрахлорфенилвинилсульфона (III) в конц-ии 0,0075% защищает виноград от *P. viticola.* В виде 5%-ного дуста III полностью подавляет *Cladosporium fulvum* на томатах, в виде 0,0075%-ной суспензии подавляет рост спор *C. fulvum.* 50%-ный III в конц-ии 0,2% можно применять против *Pseudopeziza tracheiphila.* 2,4,5-трихлорфенил-β-хлорэтилсульфон применяют в конц-ии 0,1—0,2% против парши плодов, 2,4-дихлорфенилвинилсульфон используют против *Botrytis cinerea* в конц-ии 0,005%. Обработка семян винограда, зараженных *Tilletia tritici,* 30%-ным тальковым дустом 2,3,4-трихлорфенил-β-хлорэтилсульфона в дозе 200 *г* на 100 *кг* семян сводит к минимуму заболевания сеянцев. 50%-ный препарат 2,3,4-трихлор-5-нитрофенил-β-хлорэтилсульфона в конц-ии 0,06% подавляет рост спор *F. pirinum,* 2,4,5-трихлор-3-нитрофенилхлорэтилсульфон в конц-ии 0,03% предотвращает рост спор *C. fulvum.* Обработка 25%-ными препаратами 2,4-дихлор-5-метил- и 2,3,5,6-тетрахлор-4-метилвинилсульфонов в конц-ии соответственно 0,1 и 0,4% защищает виноградники от *P. viticola.*

А. Грапов

19106 П. Уничтожение насекомых и грибов, вызывающих болезни растений. Мольдтман (Bekämpfung von durch Insekten oder Pilze hervorgerufenen Pflanzenkrankheiten. Moldtmann Heins Gerhard). Пат. ФРГ 964004, 16.05.57

В борьбе с насекомыми и грибами, вызывающими болезни на виноградниках и плодовых культурах, активны соединения общей ф-лы $N{=}C(Z)SC(Y){=}CX$ (I), где X — арил, Y — Н, алкил, арил, NO_2-группа или галоид, Z — амино-, гидразидогруппы или остаток тиомочевины, напр. 2-амино-4-фенил-; 2-амино-4-нафтил-; 2-амино-4-фенил-5-метил-, 2-гидразидо-4-фенил-; 2-гидразидо-4-нафтил-, 2-амино-4-фенил-5-хлортиазолы и 4-фенилтиазолилтиомочевина. I применяют в форме свободных оснований или хлоргидратов. А. Грапов

19107 П. Фунгициды и метод их получения. Эллиот, Николсон (Fungicides and method of making same. Elliot Stanley B., Nicholson Albright M.) [Ferro Chemical Corp.]. Пат. США 2756233, 24.07.56

Фунгицидные препараты готовят нагреванием от 93° до 160—190° (15—25 мин.) смеси 55 вес. ч. 8-оксихинолина с 102 вес. ч. алкилфенола (где алкил — C_8H_{17}, C_9H_{19}, $C_{12}H_{25}$, $C_{15}H_{31}$) и 200 вес. ч. 2-этилкапроната Cu или Ni или 310—316 вес. ч. нафтената Cu или Zn, 245 вес. ч. 2-этилбутоксипропионата Cu или вообще с какой-либо Cu-, Ni-, Zn-, Al-, Mg-, Ca-солью стеариновой, пальмитиновой, лауриновой, олеиновой, рицинолевой, линолевой, линоленовой, нафтеновых, смоляных к-т. Полученные продукты растворяют в толуоле или различных нефтяных фракциях и применяют для пропитки парусины. Они проявили высокую фунгитоксичность при длительном времени действия.

Г. Швиндлерман

19108 П. Препарат для уничтожения сорной травы. Миядзаки, Кисима (雑草の枯死剤. 宮崎安太郎, 木島一郎)[日東化學工業株式會社, Нитто кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8748, 29.11.55

Сорняки уничтожают 10%-ным водн. р-ром смеси 80 ч. $NH(SO_3NH_4)_2$ и 20 ч. NH_2SO_3H. Вместо NH_2SO_3H в смеси используют также ряд органич. и неорганич. к-т, CS_2, $NaNO_2$, гидразид малеиновой к-ты. Н. Швецов

19109 П. Гербициды. Круккенберг, Эйе (Unkrautvertilgungsmittel. Kruckenberg Winfried, Eue Ludwig) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964548, 23.05.57

Димеркаптотиадиазолы общей ф-лы $SC(RS){=}NN{=}{=}CSR$, где R — Н, металл или органич. радикал, применяют как контактные гербициды сплошного действия в виде масляных дисперсий, эмульсий, р-ров или дустов на тальке, песке или глине с добавками диспергаторов и эмульгаторов. 1%-ная водн. эмульсия ди-(метилмеркапто)-тиадиазола (а также ди-этил- и ди-(аллилмеркапто)-тиадиазола) с добавкой эмульгатора и р-рителя уничтожает проростки и молодые растения при норме расхода 1000 *л/га.* Аналогичным действием обладают 5%-ные водн. эмульсии ди-(2,4-динитрофенил)-, ди-(N,N-диметилкарбамоилмеркапто)-тиадиазолы, димеркаптотиадиазол и его динатриевая соль. А. Грапов

См. также: Инсектициды: синтез 17830, 17982, 18024; произ-во 18881, 18891, 18892; анализ 17655, 17661, 19580; 6894Бх; активация ферментами 7037Бх; токсикология 19638; 6855Бх, 8128Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 17813, 17861; выделение из грибов 18149; предохранение древесины 19369—19372, 19380, 19381; токсикология 8156Бх. Регуляторы роста: синтез 18131, 18160; выделение из растений 7462Бх; произ-во 18890; действие на растения 7456—7458Бх, 7460Бх, 7464Бх, 7465Бх; влияние на бактерии 7272Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

19110. 2-е международное совещание по натуральным и синтетическим душистым веществам и косметологии. Париж, декабрь 1956 г.— (A the 2nd International Symposium on natural and synthetic perfumes and cosmetology. Paris, December, 1956.—), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 2, 188—193 (англ.)

Перечень докладов, сделанных на парфюмерной и косметич. секциях. Э. С.

19111. Эфиромасличная промышленность Африки. Гантер (Essential oil producing areas of Africa. Guenther Ernest), Chem. Prod., 1957, 20, № 9, 377—378 (англ.)

19112. Эфирные масла западного полушария: новейшие успехи. Гантер (Les huiles essentielles dans l'hémisphère occidental: progrès récents. Guenther Ernest), Inds parfum., 1957, 12, № 1, 9—16 (франц.)

В Мексике получают эфирные масла (ЭМ): лиметты (*Citrus aurantifolia* Swingle, растет в диком и полудиком виде); апельсина, линалоевое (выход 0,6—1%, редко 2%); цитронеловое и лемонграссовое. В Парагвае получают ЭМ: петигреновое (1 *кг* ЭМ из 200—400 *кг* листьев), содержащее 36—77% эфиров; гваякового дерева (*Bulnesia sarmienti,* растет в диком виде

выход ЭМ ~3%) и немного лемонграссового. В Перу получают цитрусовые ЭМ, лемонграссовое и буа-де-роз. В Панаме, Никарагуа, Уругвае и Венецуэле ЭМ не вырабатывают. Начало см. РЖХим, 1957, 49363.

Е. Смольянинова

19113. Исследование эфирного масла, сесквитерпенов и волосков ***Pogostemon Patchouli*** **Pell. Гогрёф** (Untersuchungen über das ätherische Öl, die Sesquiterpene und die Drüsenhaare von *Pogostemon Patchouli* Pell. Gogröf G.), Pharmazie, 1957, 12, № 1, 38—51 (нем.)

Исследовано эфирное масло (М) цветущего растения пачули (*Pogostemon Heyneanus*). Для качеств. анализа М применена хроматография на бумаге. Полоски бумаги пропитывают смесью, полученной при перемешивании 19,0 *г* кремневой к-ты, 1,0 *г* картофельного крахмала и 40—45 *мл* H_2O при 80°. Применен ряд реагентов, дающих цветные р-ции с отдельными составными частями масла, и хроматографирование на колонке (силикагель) для выделения компонентов. Из М выделены: пачулен, пачулиевый спирт, эвгенол, кислотная часть, следы бензальдегида и коричного альдегида и две сесквитерпеновые фракции азуленового характера. Дегидратацией М и последующей хроматографией выделен и идентифицирован S-гвайазулен (тринитробензоат, т. пл. 148—150°). При сушке и при ферментации сырья увеличивается содержание М без изменения его качеств. состава. Пачулен содержится в живом растении. Описано образование и нахождение волосков в растении. Хроматографич. анализ показал, что выделения внешних волосков идентичны с выделениями внутренних. Содержимое волосков в коре корней отличается по составу от содержимого волосков надземной части растения.

С. Корэ

19114. Новый метод детерпенизации лаврового масла хроматографическим разделением. Гарсия-де-Мартинес-Надаль (New method of bay oil deterpination by chromatographic separation. Garsia de Martinez Nadal Noemi), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 6, 27—29 (англ.)

Описана детерпенизация лаврового масла (М) хроматографированием на силикагеле (I). М из листьев *Pimenta racemosa* (Mill) J. W. Moore (выход 1—2%) в основном содержит эвгенол и хавикол (общее содержание фенолов 55%, $n^{25}D$ 1,5075, d_{15}^{15} 0,9598, d −2°5′). Разделение хроматографированием проводят на колонке (610 × 50 *мм*), в которой находится 482 *г* I, вымывают петр. эфиром. О составе фракций судят по окраске, $n^{25}D$, р-ции с бромфлуоресцеином, H_2SO_4, $FeCl_3$, р-циям Клунге, Шорна и Шиффа. Первые 5 фракций содержат терпены, 6—14 фракции нетерпеновые в-ва, 14—17 фракции вымываются этилацетатом. Цитраль обнаружен в первых нетерпеновых фракциях; цинеол содержится как в терпеновых, так и в нетерпеновых фракциях. Терпеновые фракции ($n^{25}D$ 1,465, d_{25}^{25} 0,8346) содержат следы фенолов, не растворимы в 70%-ном спирте. Нетерпеновые фракции ($n^{25}D$ 1,539, d_{25}^{25} 1,0630) содержат 97,5% фенолов, растворимы в 2 объемах 60%-ного спирта.

Е. Смольянинова

19115. Производные ланолина и его препараты. Часть I. Барнетт (Lanolin derivatives and modifications. Part I. Barnett Gabriel), Drug and Cosm. Ind., 1957, 80, № 5, 610—612, 699—703 (англ.)

Приведен состав ланолина (I) и продуктов его гидролиза, а также методы получения и очистки I. Спирты, выделенные из I, рекомендуются для кремов, лосьонов в качестве стабилизирующих эмульгаторов, диспергирующих агентов, пластификаторов, пережиривающих в-в и в-в, увеличивающих абсорбцию воды некоторыми смесями углеводородов. Эфиры жирных к-т I и полигликолей являются эмульгаторами, детергентами, смягчающими в-вами и пр. Мыла жирных к-т I, образованные замещ. алкиламинами, полностью растворимы в воде и образуют обильную стойкую пену. Жидкий I лучше растворим в минер. маслах, чем I, и способствует растворению плохо смешивающихся смесей масел. I рекомендуется для приготовления фармацевтич. и косметич. мазей. Описаны свойства и применение в косметике различных суспензий и экстрактов, содержащих 25—60% I.

Е. Смольянинова

19116. Молоко и его составные части в косметических препаратах. Кунчер (Milch und ihre Bestandteile — eine interessante Grundlage für Kosmetik. Kuntscher Herbert), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 4, 197—199 (нем.; рез. англ., франц.)

В косметике находят применение молочный белок (МБ) и минер. соли, содержащиеся в молоке. Дерматологич. применение МБ основано на регенерирующем действии и способности обезвреживать ядовитые продукты обмена серусодержащих в-в — метионина, цистина и цистеина. Препараты, содержащие МБ, консервируют нипа-эфирами и хранят в тубах. Парфюмирование этих препаратов представляет большие трудности из-за наличия собственного запаха. Проще применять высушенный продукт (обычно сушат вместе с эмульгатором), применяют в мазях, пастах, пудре, мылах, кремах для бритья. Под названием «Frissan» известны мази и пудра, содержащие МБ, полученный в присутствии определенных грибков пенициллина в кислой среде при 37°. Минер. соли (фосфаты, цитраты, сульфаты, хлориды) содержатся в молочной сыворотке (МС) вместе с молочным сахаром и растворимым белком. МС имеет слабокислую р-цию (pH 4—5) и обладает очищающими и раздражающими свойствами. В качестве основы в средствах для кожи и воде для волос применяют МС (освобожденную от белка после осветления и консервирования) со спиртом. Сухое молоко находит применение в препаратах для ванн в виде эмульсий и таблеток.

А. Войцеховская

19117. Фитостимулины в косметике. Ровести (Les phytostimulines en cosmétologie. Rovesti Paolo), Parfum. mod., 1956, 48, № 54, 73—75 (франц.)

Изучена активность фитостимулинов, полученных методом Филатова (хранение в темноте при 4°, 1 неделя) из спелых фруктов, овощей, ячменных и хлебных зерен. Соки из обработанного таким образом растительного сырья эффективнее, чем полученные из сырья, не подвергнутого обработке.

Е. С.

19118. Применение пыльцы в косметике. Люзюи (Intérêt biologique de l'utilisation du pollen en cosmétologie. Luzuy Henri), Inds parfum., 1957, 12, № 2, 42—45 (франц.)

Указано на применение в косметике пыльцы, содержащей витамины, гормоны, липиды и минер. соли. Состав пыльцы непостоянен и зависит от ботанич. видов. Во избежание аллергии рекомендуют применять экстракты пыльцы, не содержащие протеиновой фракции.

И. Вольфензон

19119. Консервация маточного молочка пчелы и применение его в косметических препаратах. Шмидт (Die Konservierung des Gelee Royale zur Entwicklung kosmetischer Präparate. Schmidt Hans Walter), Kosmet. Monatschr., 1957, 6, № 1, 12—13 (нем.)

Описаны состав и свойства маточного молочка (М) пчелы. М легко разрушается под влиянием т-ры, света, воздуха. Хранение М без изменения возможно в течение нескольких месяцев в ампулах при −5—6°.

В косметич. препараты рекомендуется вводить стабилизированное М. Для улучшения всасывания крема перед его употреблением делают маски с М (30 мин.). Крем, содержащий стабилизированное М, смягчает и освежает кожу. А. Войцеховская

19120. **Микроорганизмы пресной воды типа хлореллы в косметике. Морен** (Intérêt cosmétique de microorganismes d'eau douce du type chlorella. Maurin Robert), Parfum. mod., 1956, 48, № 54, 96—98 (франц.)

Рекомендуется применять в косметич. препаратах экстракты из хлореллы, содержащие 45—50% протеинов, 25% жиров (среди них ненасыщ. к-ты C_{16} и C_{18}), до 6% хлорофила, значительное кол-во витаминов (в основном группы В), относительно большое кол-во каротена и антибиотики. Условия размножения хлореллы: т-ра ~ 25°, слегка кислая среда, присутствие CO_2, перемешивание током воздуха, содержащим 5% CO_2. Е. Смольянинова

19121. **Бактерии молочнокислого брожения и их применение в косметике. Арден** (Les ferments lactiques et la cosmétologie. Ardin Fernand), Inds parfum., 1957, 12, № 2, 52—54 (франц.)

Применение бактерий (Б) молочнокислого брожения для лечения болезней кожи не устраняет причины заболевания, но всегда смягчает кожу, делает ее более эластичной, уплотняет ткани, способствует быстрому заживлению. Очень эффективны Б при лечении ожогов, обмораживания, лишаев, угрей, трещин на коже и т. п. Приведены 2 примера успешного применения Б при лечении ветряной оспы и варикозной язвы у детей. В. Красева

19122. **Тиогликолевая кислота и ее производные. Часть 2. Уокер** (Thioglykolsäure und ihre Derivate. 2. Teil. Walker G. T.), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 6, 321, 322, 324, 325 (нем.; рез. англ., франц.)

Лабораторные методы получения тиогликолевой к-ты, ее применение и токсич. действие. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 58866. Е. Шепеленкова

19123. **Об уменьшении действия инородных веществ косметических изделий. Мейер** (Können wir «Fremdkörperreaktionen» durch kosmetika mindern oder vermeiden? Meyer F. O., Walter), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 8, 409—412; № 9, 470—472, 475 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждается вредное действие талька и преимущества использования вместо него в косметич. и фармацевтич. произ-ве $Al(HSiO_3)_3$ (I). Рассмотрены вопросы терминологии, данные фармакологич. испытаний I и методика анализа. Приведены сведения о составе и свойствах ультраамилопектина и возможности применения его в произ-ве таблеток, косметич. эмульгаторов, зубной пасты, красок для волос и др. Даны рецептуры некоторых косметич. и фармацевтич. препаратов. С. Кустова

19124. **Перекиси в косметических средствах для волос. Вейгель** (Peroxyde in der Haarkosmetik. Weigel Kurt), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 6, 133—135 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано на применение перекисей в средствах для окраски волос, как отбеливающего средства, в жидкости для завивки волос (1,5—2,5%-ный р-р H_2O_2). И. М.

19125. **Углеводороды в качестве распыляющих веществ в аэрозолях. Гудхью, Франц** (Hydrocarbon propellants for aerosols. Goodhue Lyle D., Franz H.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 5, 103, 105, 107, 109, 111, 113 (англ.)

Предлагается применение в аэрозолях в качестве распылителей смеси углеводородов с негорючими распылителями, что уменьшает горючесть первых. Приведены рецептуры аэрозолей. Е. Смольянинова

19126. **Кремы для кожи. Рюмеле** (Hautcremes und ihre Probleme. Ruemele T.), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1957, 83, № 6, 131—132 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрено поведение основных (жировых) компонентов и активного в-ва в эмульсиях. Выбор эмульгатора зависит от дерматологич. функции крема. Эмульсия не должна долгое время оставаться на воздухе. Для упаковки рекомендуются тубы. И. Милованова

19127. **Реакции на поверхности раздела и эмульгирование. Маталон** (Réactions aux interfaces et émulsionnement. Matalon R.), Inds parfum. et cosmét., 1957, 12, № 7, 239—242 (франц.)

19128. **Краски и их применение в косметике. Швейсхеймер** (Make-up und seine Anwendung. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 11, 297—299 (нем.)

Обсуждается применение в косметике различных красителей. Рассмотрено применение красящего в-ва Rouge (кармина или эозина) для кожи лица, в губных помадах и др. Для пудры применяют краски красноватого тона (на основе эозина) и желтоватого тона (на основе хорошо очищ. искусств. охры или соединений окиси железа). Приводятся рецептуры пудры, обладающей легкой, средней и сильной кроющей способностью, для сухой, нормальной и жирной кожи. А. Войцеховская

19129. **Препараты для холодной завивки, содержащие титанаты. Шольц** (Kaltwell-Präparate auf Titanat-Basis. Scholz R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 5, 367—368 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор патентов. Е. Шепеленкова

19130. **Исследование и изучение изменений волос человека. Фрейтаг** (Zur Untersuchung und Kenntnis der Variabilität menschlicher Haare. Freytag H.), Fette, Seifen, Aaustrichmittel, 1956, 58, № 9, 770—777 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны различные факторы и условия изменения волос. И. Милованова

19131. **К преобразованию кератина. Скейп** (Zur Verformung des Keratins. Skeip C.), Kosm. Monatsschr., 1957, 6, № 7, 5—6 (нем.)

Описано анатомич. и хим. строение волос (кератина) и действие на волосы препаратов для холодной завивки. И. Милованова

19132. **Спиральная структура кератина, особенно волос человека. Хейлингёттер** (Die Spiralstruktur der Keratine, insbesondere des menschlichen Haares. Heilingötter R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 1, 41—43 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Спиральная структура кератина доказана опытами по растяжению волос. И. Милованова

19133. **Средства для выпрямления, завивки и удаления волос. Рюмеле** (Haarglättung, Haarwellung und Haarentfernung. Ruemele T.), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 3, 135—136 (нем.; рез. англ., франц.)

Разбираются средства для выпрямления, завивки и удаления волос, представляющие собой меркаптосоединения (особенно тиогликолевая к-та и ее Na- и K-соли). В зависимости от назначения каждый тиопрепарат должен иметь определенное pH. Для завивки и выпрямления волос pH 9,0—9,5, при pH > 12 препарат применим для удаления волос. Для достижения нужного pH в препаратах для завивки применяют аммиак и моноэтаноламин. И. Милованова

19134. **Гидриды как восстановители для серусодержащих склеропротеинов. Вейгель** (Hydride als Reduktionsmittel für schwefelhaltige Skleroproteine. Weigel Kurt), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 7, 377—380 (нем.)

Изучено действие натрийборгидрида в смеси с добавками (бисульфит аммония или Na, этиленгликоль, аммиак и др.) на образование кератина. Опыты проводились на спец. приборе для растяжения волос. Условия и результаты опытов подробно описаны.

И. Милованова

19135. Основа и практическое применение косметических средств для защиты от действия солнечных лучей. Троннир (Grundlagen und praktische Anwendung eines kosmetischen Lichtschutzes. I. Tronnier H.), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 7, 391—394 (нем.)

Косметические средства для защиты кожи от действия солнечных лучей должны поглощать УФ-лучи (280—315 *мμ*). Проникновение небольшой части этих лучей через кожу способствует ее медленному потемнению, незначительному высыханию и шелушению. Эти средства продаются в виде водн., спиртоводн. и масляных р-ров, мазей, кремов (как типа «масло в воде», так и типа «вода в масле»). Наиболее эффективны водн. и спиртоводн. р-ры, мало эффективны масляные р-ры. Добавление к водн. и спиртоводн. р-рам смачивающих в-в способствует образованию на поверхности кожи тонкой пленки препарата. Кожу после облучения солнечными лучами рекомендуется смачивать жиром.

А. Войцеховская

19136. Измерение мягкости кожи и проникновения мягчителей. Спур (Measurements of emolliency and emollient penetration. Spoor Herbert J.), Drug and Cosm. Ind., 1957, 81, № 1, 42—45, 120—122 (англ.)

Описан метод изучения природы кожного жира (КЖ), основанный на взаимодействии OsO_4 с ненасыщ. в-вами. Метод применен для изучения чистоты кожи, удаления КЖ моющими в-вами, влияния различных мягчителей (лосьонов, кремов) и увеличения выделения КЖ в результате применения терапевтич. и косметич. кремов.

И. Вольфензон

19137. Определение тиогликолевой кислоты в присутствии сульфитов в препаратах для холодной завивки. Штрахе, Мирау (Die Bestimmung von Thioglykolsäure neben Sulfiten in Kaltwelerpräparaten. Strache F., Mierdu H. J.), Dtsch. Apoth-Ztg, 1955, 95, № 3, 55 (нем.)

Для устранения SO_2 при указанном йодометрич. определении 0,01—0,02 *г* пробы взвешивают в 100 *мл* конич. колбе и заливают 10 *мл* 70%-ного р-ра C_2H_5OH. После добавления ~1 *мл* 25%-ной H_2SO_4 через р-р пропускают 30 мин. ток CO_2. Титруют пробу 0,1 н. J_2 (1 *мл* эквивалентен 0,009211 *г* тиогликолевой к-ты) до желтого окрашивания. Предварительными опытами установлено, что SO_2 полностью удаляется из р-ра после 30 мин. пропускания струи CO_2.

Л. Агранович

19138. Идентификация изопропилового и *н*-пропилового спиртов в косметических препаратах. Новак (Die Identifizierung von Isopropyl- und Normal-Propylalkohol in kosmetischen Präparaten. Nowak Gustav A.), Parfüm and Kosmetik, 1956, 37, № 3, 119—125 (нем.; рез. англ., франц.)

Для идентификации *изо*- (I) и *н*-пропилового (II) спиртов в косметич. препаратах рекомендуется цветная р-ция с гелиотропином (III). 2 *мл* спирт. дистиллята разбавляют 3 *мл* воды и встряхивают с 0,4 *г* угля. Фильтрат смешивают с 5 *мл* 0,5%-ного спирт. р-ра III и 20 *мл* конц. H_2SO_4. 4—5 *мл* этой смеси нагревают на водяной бане 4—5 мин. При отсутствии I наступает зелено-коричневое окрашивание, в присутствии I смесь окрашивается в красный или красно-коричневый цвет. При добавлении 30 *мл* 30%-ной CH_3COOH в течение длительного времени сохраняется розовое окрашивание. Водн. р-р II при добавлении III дает более светло-красную окраску, чем р-р I такой же конц-ии. С небольшим кол-вом H_2SO_4 II дает синюю окраску, а I — зеленое окрашивание, вскоре исчезающее. Смесь 10% I, 20% этилового спирта и 10% II в водн. р-ре с III окрашивается в фиолетовый цвет, переходящий в красно-коричневый. Цветная р-ция с *м*-нитробензальдегидом (IV): 2 *мл* дистиллята разбавляют 4 *мл* воды, встряхивают с 0,2 *г* угля, фильтруют. К 2 *мл* фильтрата добавляют несколько *мл* свежеприготовленного ~2%-ного р-ра IV в конц. H_2SO_4. Опускают на несколько минут в горячую водяную баню. Появляется карминово-красное кольцо. I и II таким путем не различаются. Аналогичные результаты дает р-ция с 1%-ным р-ром *п*-диметиламинобензальдегида в конц. H_2SO_4. Отдушка и различные растительные экстракты мешают определению.

Т. Рудольфи

19139. Анализ аэрозольных продуктов методом газовой хроматографии. Рут, Мори (Gas chromatographic analysis of aerosol products. Root M. J., Maury M. J.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 2, 92—107 (англ.)

С помощью газового хроматографа Бекмана анализ газовых смесей, а также смесей легколетучих жидкостей может быть выполнен в течение нескольких минут с определением каждого из компонентов смеси с точностью до 0,25% при общем кол-ве анализируемого образца ~ 2 *г*. Произведено определение состава ряда аэрозольных продуктов косметич. пром-сти.

А. Немодрук

19140. Сравнительное испытание пластмасс для упаковки в косметике, в частности для туб. Милиус (Vergleichende Untersuchung von Kunststoffolien für Verpackungszwecke in der Kosmetik mit besonderer Berücksichtigung der Kunststofftube. Mylius G.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 10, 224—226; № 11, 262—267 (нем.)

Для упаковки в тубы зубных паст, кожных кремов и других препаратов испытаны пластмассы: поливинилхлорид, триацетилцеллюлоза и др. Указанные в-ва применяются в виде тонких изолирующих пластин толщиной 0,02—0,05 *мм*.

И. Милованова

19141 П. Душистые вещества. Вейссенборн (Duftstoffe. Weissenborn Albert) (VEB Farbenfabrik Wolfen). Пат. ГДР 5063, 07.02.57

Эфиры (I) карбаминовой к-ты и спиртов, содержащих ⩾6 атомов С, особенно вторичных спиртов с сильно разветвленной алкильной группой, пригодны для композиций с запахом розы (напр., I первичного изогексилового спирта, метилизобутилкарбинола, т. пл. 85°, дипропилкарбинола, т. пл. 76°, диизобутилкарбинола, т. пл. 112°, диизопропилкарбинола, т. пл. 128—130°; последний по интенсивности запаха превосходит другие I). Композиция чайной розы содержит (в вес. ч.): цитронеллол 150, родинол 150, фенилэтиловый спирт 85, гераниол 150, нерол 150, пальмарозовое масло 80, α-ионон 120, метилионон 40, масло болгарской розы 6, ацетат трихлорметилфенилкарбинола 5, толуанский бальзам 8, резиноид мирры 14, альдегид C_{10} 2, I диизопропилкарбинола 40. I получают р-цией спиртов с мочевиной или их хлормуравьинокислых эфиров с NH_3.

В. Красева

19142 П. Способ приготовления губной помады. Кубичек (Sposób wytwarzania pomadek do barwienia ust. Kubiczak Alina) [Warszawska Spółdzielnia Pracy «Drogista»]. Польск. пат. 37645, 30.07.55

Предложено применять в качестве р-рителя для введения эозина в губные помады сложные эфиры высших жирных к-т (эруковой, олеиновой, лауриновой).

С. Войткевич

19143 П. Усовершенствование тубы для жидких и пастообразных продуктов. Отре (Récipient distributeur pour produits liquides ou pâteux. Autret Marcelle M-lle). Франц. пат. 1113147, 23.03.56

Туба из пластмассы имеет одну стенку из прозрачного, гибкого материала, способную деформироваться при нажатии пальцем. Головка тубы имеет резьбу для присоединения приспособления в виде шприца, кисточки, лопаточки или обыкновенной пробки. Внутри проходит трубка для подачи пасты, оканчивающаяся твердой пластинкой, которая сохраняет форму тубы до конца использования пасты. В качестве материала можно применять пластмассу, напр. полиэтилен. Указанные тубы, герметичны, позволяют видеть, в каком состоянии находится содержимое тубы, позволяют хорошо регулировать подачу пасты. Тубы можно использовать для различных паст, кремов, губной помады, лекарственных мазей, пищевых продуктов, клея и т. п. Приведены чертежи различных вариантов туб. В. Красева

См. также: Синтез душистых в-в 17865, 17882, 18060, 18063; исследование в ряду терпенов 18061, 18065—18069, 18074, 18075

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

19144. Исследования углеводов и их производных, содержащихся в желатине, и их влияния на свойства светочувствительных слоев. Ландуччи (Recherches sur les hydrates de carbone et dérivés présents dans la gélatine et sur leur action sur les propriétés photographiques des couches photosensilles. Landucci Jean-Marc), Ann. Chimie, 1955, **10**, Nov.-Dec., 1061—1118, (франц.)

Реакция 2-тиобарбитуровой к-ты (I) в желатине (Ж) может протекать лишь с углеводами. Единственными сахарами, имеющими максим. абсорбцию, сходную с абсорбцией Ж, являются пентозы. Эта р-ция показывает, что жидкость из зольников содержит те же альдегиды (А), что и Ж, но в конц-ии в 200—1000 раз бóльшей по отношению к аминокислотам при необычной конц-ии пролина и оксипролина. Хроматографич. разделение окрашенных в-в, образующихся при р-ции с I, показывает, что имеется по меньшей мере 5 окрашенных соединений с максим. поглощением при 390, 455, 495, 535 и 555 *мμ*. Для объяснения пяти изолированных полос поглощения продуктов р-ции с I необходимо отметить в Ж присутствие по меньшей мере трех в-в типа А, продуктов распада сахаров. Полосу 555 *мμ* дает наличие пировиноградной к-ты; полосы 495 *мμ* и 535 *мμ* показывают альдокетоны (глиоксаль, метилглиоксаль, редуктоны); полосу 455 *мμ* вызывают альдоспирты (гликолевый А, глицериновый А, диоксиацетон). Опыты хроматографич. идентификации показали, что А — продукты распада сахаров, как и аминокислоты, являются составной частью молекул коллагена и Ж. Кол-во углеводов в Ж различного происхождения (из костей, кожи) составляет от 1 до 8 ч. на 1000 вес. ч., включая содержание от 1 до 10 вес. ч. уроновых к-т на 100 000 вес. ч. Ж, следы глюкозамина и значительное кол-во метилпентоз. Небольшая часть альдегидов лабильна, так как они обратимо фиксированы на белковой цепи, а остальные прочно связаны с белковой молекулой и могут быть обнаружены лишь при глубоком распаде, при освобождении их со скоростью в зависимости от pH, т-ры и др. Энергия активации р-ции альдегидов Ж с I отлична от той, которая характерна для разрыва цепи между аминокислотами. Редуктоны оказывают влияние на фотографич. эмульсии, а именно: восстанавливают галоидное серебро в местах дефектов кристаллич. решетки. Если отложения Ag очень малы (типа субцентров), они не изменяют свойств эмульсий (напр., при действии малых кол-в ацеталей). При большом кол-ве редуктонов отложения Ag действуют как центры чувствительности. При протекании восстановительного процесса в физ. созревании центры являются внутренними и вызывают десенсибилизацию. При интенсивном действии редуктонов центры вызывают вуаль, если являются наружными, или десенсибилизацию, если расположены внутри кристаллов и функционируют как улавливатели электронов. Освобождение редуктонов из Ж необходимо при сенсибилизации Au в процессе хим. созревания эмульсий. В. Чельцов

19145. Фотографическая обработка с применением комплексных металлсодержащих ионов. Хейст, Кинг, Раш, Крабтри (Photographic processing in metal-ionchelate systems. Haist G. M., King J. R., Rasch A. A., Crabtree J. I.), Photogr. Engng, 1956, **7**, № 3—4, 182—189 (англ.)

Испытание проявляющего действия (ПД) солей металлов низшей степени валентности: Sb, Ce, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Sn, Ti, V в сочетании с тетранатриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты показало, что для большинства солей проявления не наблюдалось или же ПД было очень слабым. Проявление проходит активно с $FeSO_4$ и очень энергично с $TiCl_3$ по ур-нию: $Ag^+ + Ti^{3+} = Ag + Ti^{4+}$. Предположено, что действие этилендиаминтетрауксусной к-ты аналогично действию щавелевокислого Na в железном проявителе. Активность титанового проявителя резко падает при малых кол-вах продукта окисления — ионов Ti^{4+}. Это явление предотвращается образованием комплексных ионов этилендиаминтетрауксусной к-ты. Дан рецепт проявителя: 20%-ный р-р $TiCl_3$ 75 *мл*, тетра-Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 100 *г*, CH_3COONa 20 *г*, KBr 4 *г*, вода до 1 *л* (pH 4,0). Проведены опыты по использованию $TiCl_3$ для одновременного проявления и стабилизации фотографич. бумаг. В качестве стабилизирующего в-ва применялась меркаптоянтарная к-та. Состав проявителя: 20%-ный р-р $TiCl_3$ 20 *мл*, HCl к-та (конц.) 10 *мл*, тетра-Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 12 *г*, меркаптоянтарная к-та 60 *г*, вода до 1 *л* (pH 0,8). После обработки 2 мин. применяется промывка 30 сек. в 5%-ном р-ре кодалка для нейтр-ции к-ты. $TiCl_4$ в кислом р-ре — энергичный отбеливатель. Состав отбеливателя: А. 20%-ный р-р $TiCl_4$ 40 *мл*, HCl (конц.) 40 *мл*, тиомочевина 20 *г*. Б. Кодалк 10 *г*, вода до 100 *мл*. К. Мархилевич

19146. Изучение быстрого фиксирования. Часть I. Исодзаки, Огава, Оцу (迅速定着に関する研究. その1. 磯崎眞夫, 故小川一, 大津孝昭), 東京工業試験所報告 Токё когё сикэнсё хококу. Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, **51**, № 6, 244—248, xxiii (японск.; рез. англ.)

Изучались скорости фиксирования при 20° (СФ-I) и 10° (СФ-II), фиксирующая способность (ФС) и степень растворения (СР) Ag-изображения для быстрого фиксажа (БФ) [$(NH_4)_2S_2O_3$ и $Na_2S_2O_3$] в сравнении с обычным фиксажем ($Na_2S_2O_3$). Для БФ СФ-I в 3—4 раза, а СФ-II и ФС в 2—3 раза больше, чем для фиксажа с $Na_2S_2O_3$. СР Ag-изображения у БФ больше, чем у обычного фиксажа после 24 час. действия, хотя различия в СР при обработке в течение 2—3 мин. между ними не замечено. Максим. СФ отмечена при конц-иях 11—15% $(NH_4)_2S_2O_3$ и 25—30% $Na_2S_2O_3$. В связи со склонностью фиксажа с $(NH_4)_2S_2O_3$ к образованию пятен на фотографич. материалах исследовали кислый дубящий фиксаж, не образующий пятен. Наибольший эффект достигается при конц-ии 20—30 *г/л* Na_2SO_3 и 10—13 *мл/л* лед. CH_3COOH (оптимальный pH 4,5—6). Для предотвращения пятен необходимы промежуточная промывка и останавливающий р-р. Т. Ткаченко

19147. О цветном проявлении. Эйлер (A kromogén előhívás. Eiler Emil), Papír — és nyomdatechn., 1956, 8, № 10, 305—308 (венг.; рез. русск., нем.)

Описано цветное проявление фотографич. изображений с диффундирующими компонентами в проявителе и недиффундирующими компонентами, вводимыми в слои пленки при ее изготовлении. Изложена хим. сущность процесса и приведен состав р-ров при обработке фотографич. материалов. Т. Ткаченко

19148. Требования к фотографическим пластинкам, применяемым в астрономии. Брейдо И. И., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 3, 219—225

Изложены требования к фотографич. пластинкам (ФП) для астрофотографии в отношении светочувствительности и зависимости ее от выдержки, коэф. контрастности, широты, спектральной чувствительности, разрешающей способности, зернистости, чистоты слоя, качества стекла, противоореольного слоя и стабильности свойств. Предложен перечень сортов ФП для астрономии. Т. Ткаченко

19149. Контроль за образованием вуали отбеливания. Килинский И., Сов. фото, 1957, № 9, 49—50

Объясняется возникновение цветной вуали (ЦВ) на цветной фотопленке при отбеливании и предлагается простой способ, позволяющий до обработки экспонированного фотоматериала установить вероятность образования ЦВ. Т. Ткаченко

19150. Цветное контратипирование с внешним маскированием. Овечкис Н. С., Крупенин Л. К., Артюшин Л. Ф., Семенова Н. Ф., Тр. Всес. н.-и. кино-фото ин-та, 1957, вып. 5 (15), 5—7

Цветоисправленные трехслойные негативы — контратипы (К) для печати на трехслойной пленке позитивов с улучшенной цветопередачей получают с применением внешнего маскирования, частично устраняющего цветоделительные искажения, возникающие вследствие поглощения красителями негатива лучей в зонах их спектрального пропускания и неправильного распределения спектральной чувствительности цветной негативной пленки. К печатают на трехслойной пленке с раздельных цветоделенных черно-белых промежуточных позитивов (ПП), которые напечатаны при совмещении трехслойного негатива (Н) с позитивными цветоделенными масками. «Синий» ПП печатают при совмещении Н с маской, напечатанной с Н через зеленый светофильтр (С); «зеленый» ПП печатают при совмещении Н с маской, напечатанной с Н через пурпурный С; «красный» ПП печатают при совмещении Н с маской, напечатанной с Н через зеленый С. Маскирующие черно-белые изображения, цветоделенные ПП и К проявляют до заданных коэф. контрастности, которые рассчитывают в соответствии с характеристикой спектрального поглощения красителей цветного проявления и спектральной чувствительности трехслойных пленок. Л. Крупенин

19151 П. Фотографическая пленка и способ ее изготовления. Риссе (Photographischer Film und Verfahren zu seiner Herstellung. Risse Edmund) [Photochemische Fabrik Roland Risse G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955924, 10.01.57

Прозрачную, как стекло, пленку, не изменяющую размеров при мокрой обработке, изготовляют из термопластич. смолы, напр. из полимерного метилового эфира метакриловой к-ты. Для придания склеиваемости пленку нагревают и покрывают вискозным или желатиновым слоем, набухающим и служащим для связи со светочувствительным слоем, который наносится обычным образом. Термопластич. пленку для достижения склеиваемости можно нагревать и затем на нее наносить желатиновый порошок с применением давления. После охлаждения на пленку наносят эмульсионный слой. При этом способе порошок вдавливается в поверхность термопласта. Выступающие над поверхностью частицы желатинового порошка при нанесении эмульсии набухают и образуют связующий слой. Вместо желатинового порошка можно применить порошок стекла. К. Мархилевич

19152 П. Галоидосеребряные эмульсии, содержащие диаминодифениламин в качестве стабилизатора. Баллард, Лоу (Silver halide emulsions containing a diamino diphenyl amine stabilizer. Ballard Clinton S., Lowe Wesley G.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2756145, 24.07.56

Стабильность галоидосеребряных эмульсий повышают введением в эмульсию производных *о*- или *п*-диаминодифенилсульфида $R(R)N—C_6H_4—S—S—C_6H_4—NR(R)$ (I) или *о*- или *п*-диаминодифениламина $R(R)N—C_6H_4—NH—C_6H_4—NR(R)$ (II); R—H, CH_3 или C_2H_5, одинаковые или различные. I и II также применяют в виде солянокислой или сернокислой соли. Максим. стабилизация достигается при 2—32 *мг* I или II на 1 моль галоидного серебра. Т. Ткаченко

19153 П. Фотографический проявитель. Орецкий (Photographic developer. Oretzky Isaac). Пат. США 2757091, 31.07.56

Патентуется проявитель (П) для мелкозернистого проявления фотопленок, экспонированных в широких пределах экспозиций; при этом слабое скрытое изображение проявляется без сильного перепроявления нормально экспонированных участков, а светочувствительность пленки в зависимости от степени освещения возрастает в 12—20 раз. Негативы отличаются хорошей деталировкой и резкостью изображения и могут копироваться при увеличении до 20 раз без роста зернистости изображения. Состав П (в *г*): метол 4,2, Na_2SO_3 6,0, $NaHSO_3$ 0,13, гидрохинон 3,5, глицин 0,25, Na_2CO_3 4,2, ацетон 9,5, триэтиламин 9,5, вода до 1 *л*. Наилучшие результаты получаются при 9—11 мин. проявлении при комнатной т-ре. П очень устойчив и может храниться в течение 1—1,5 года в закрытой посуде; использованный П годен для применения еще в течение 8 месяцев. $NaHSO_3$ может быть заменен бензойной к-той без ухудшения качества, а глицин — *п*-аминофенолом солянокислым при ухудшении сохраняемости П. Т. Ткаченко

19154 П. Способ мелкозернистого фотографического проявления. Майзер (Photographisches Feinkorn-Entwicklungsverfahren. Maiser Georg L.), [Hauff G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 963294, 2.05.57

При введении алифатич. и ароматич. азотсодержащих поликарбоновых к-т или их растворимых солей в мелкозернистый проявитель или при обработке слоя в р-ре до и после проявления устраняются недостатки мелкозернистого проявления, напр. требование большей экспозиции. При этом получают более мелкозернистое изображение, а повышение т-ры и большая длительность проявления не увеличивают зернистости. Наиболее пригодны триметиламинотрикарбоновая к-та, этилендиаминтетрауксусная к-та, ди-ω,ω-метиламинодиэтиламинодикарбоновая к-та, *п*-фенилендиаминодиуксусная к-та. Пример. 1. Р-р до проявления: тринатриевая соль триметиламинотрикарбоновой к-ты 20 *г*, вода 1 *л*. Проявитель: метол 3 *г*, гидрохинон 5 *г*, сода 35 *г*, Na_2SO_3 40 *г*, KBr 1 *г*, вода 1 *л*. 2. Проявитель: метол 3 *г*, гидрохинон 5 *г*, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 80 *г*, Na_2SO_3 80 *г*, KBr 2 *г*, вода до 1 *л*. 3. Проявитель: метол 3 *г*, гидрохинон 5 *г*, Na_2CO_3 35 *г*, Na_2SO_3 40 *г*, KBr 1 *г*, вода до 1 *л*. Р-р после проявления: тетранатриевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 2 *г*, вода 1 *л*. К. Мархилевич

19155 П. Получение окрашенного желатинового рельефа для передачи штриховых и растровых изображений. Штисс (Herstellung von gefärbten Gelatinereliefs zur Wiedergabe von Strich- und Rasterbildern. Stiess Philipp). Пат. ФРГ 950107, 4.10.56

Максимально высокий рельеф (Р) с бесцветным фоном получают обработкой экспонированных и проявленных галоидосеребряных желатиновых слоев спец. протравными р-рами, содержащими H_2O_2, с обнажением подложки (или подслоя). Р окрашивают в р-рах субстантивных красителей, содержащих нейтр. соли. Предварительно Р можно обрабатывать бесцветными протравляющими р-рами. Окраска Р может производиться р-рами красителей, содержащими нейтр. соли. Окрашенные прозрачные изображения Р переносят на белую диффузно отражающую свет подложку с получением изображений для рассматривания в отраженном свете. Бесцветный фон и большая высота Р обеспечивают высокий цветовой контраст. Пример. Негатив штрихового объекта или растра на контрастной фототехнич. пленке проявляют, удаляют содержащие Ag части слоя р-ром, содержащим H_2O_2, до обнажения подложки. После короткого промывания изображение фиксируют, промывают и высушивают. Полученный прозрачный бесцветный желатиновый Р окрашивают купанием в водн. 0,025%-ном р-ре азокармина B или в 0,25%-ном р-ре дианилоранжа O, содержащем 5% Na_2SO_4. Для окраски желатинового Р указан также водн. р-р, содержащий 0,25% кислотного ализарина Бордо B, 5% Na_2SO_4 и 5% глицерина. Л. Крупенин

19156 П. Проявление фотографических снимков с обращением. Салье, Гейсхеймер (Verfahren zur Umkehrentwicklung photographischer Aufnahmen. Salje Günther, Geisheimer Erich) [Dr. Bergerhoff — Kameragesellschaft m. b. H.]. Пат. ФРГ 958357, 14.02.57

Изображения, проявленные с обращением без второго освещения, по качеству не удовлетворяют требованиям вследствие сильной вуали. Высококачественные позитивы могут быть получены после удаления серебра применением для восстановления галоидного серебра вместо освещения сильно щел. р-ра, содержащего Na_2SO_3,— активированного щелока (АЩ), в который введен 6-нитробензимидазолнитрат, с последующим проявлением. Способ пригоден для проявления недодержек и применим как в черно-белой, так и в цветной фотографии. Пример. Экспонированную пленку обрабатывают 2 мин. в проявителе состава: метол 2 *г*, Na_2SO_3 70 *г*, гидрохинон 10 *г*, Na_2CO_3 50 *г*, вода до 1 *л*, а затем отбеливают 2 мин. в р-ре: 12 *г* $K_2Cr_2O_7$, 9 *мл* конц. H_2SO_4, воды 1 *л*. После 3 мин. промывки пленку обрабатывают 5 мин. в АЩ состава: Na_2SO_3 50 *г*, едкий натр 15 *г*, 6-нитробензимидазолнитрат 0,1 *г*, смачивающее в-во 2 *г*, вода до 1 *л*; затем пленку проявляют 3 мин. в вышеуказанном проявителе, после чего фиксируют 10 мин. в фиксаже обычного состава, промывают и сушат. К. Мархилевич

19157 П. Способ повышения прочности светочувствительного слоя и резкости изображения на фотографической бумаге, в особенности на прозрачной подложке. Фурович (Sposób zwiększania trwałości warstwy światłoczulej i ostrości rysunku wyświetlanego na papierze światłoczulym, zwlaczcza na podłożu przeźroczystym. Furowicz Antoni). Польск. пат. 39658, 20.02.57

В светочувствительной эмульсии (Э), содержащей большее, чем обычно, кол-во диазосоединения (2,5%) и флороглюцина (0,5%), уменьшают содержание других составных частей, напр. борной к-ты и др., вместо которых вводят в Э $Al_2(SO_4)_3$, CH_3COOH, $Al(CH_3COO)_3$. Прибавление к Э $Al(CH_3COO)_3$ повышает прочность слоя без изменения светочувствительности. Желатину вводят в Э $\leqslant 5\%$, лучше всего 2,5%. Желатина предупреждает впитывание Э в подложку, в связи с чем сокращается экспозиция и повышается степень резкости изображения. Пример. В 1 *л* теплой воды растворяют 25 *г* диазосоединения, 5 *г* флороглюцина, 10 *г* борной к-ты, 15 *г* тиокарбамида и 20 *г* $Al(CH_3COO)_3$. К приготовленной Э прибавляют 100 *мл* 25%-ного р-ра желатины. А. Вжешинский

19158 П. Получение ароматических диаминов (Procédé de préparation de diamines aromatiques) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1109128, 23.01.56

Анилин и его производные, в частности N,N-диэтиланилин или N,N диэтил-*м*-толуидин, переводят в нитрозосоединения (I), выделяемые в виде оснований и каталитически гидрируют в присутствии, напр., скелетного Ni, Pd/Al_2O_3 (5 вес. % Al_2O_3) или Pd/C (5% Pd). В охлажденный льдом стакан емк. 2 *л* загружают 500 *мл* конц. HCl, добавляют 500 *г* измельченного льда и вводят при перемешивании 200 *г* диэтиланилина. Когда смесь станет прозрачной, добавляют 100 *г* $NaNO_2$ в 250 *мл* воды с такой скоростью, чтобы т-ра смеси была $\leqslant 5°$ и не выделялись окислы азота. После введения $NaNO_2$ смесь перемешивают 30 мин. (выпадает желтый хлоргидрат I) и нейтрализуют 300—400 *мл* конц. NH_4OH. Выделяется зеленый 4-нитрозо-N,N-диэтиланилин; через 30 мин. осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают; выход 230—240 *г*. 240 *г* I нагревают в аппарате для гидрирования с 4 *г* Pd/C (5% Pd) до 70—80° и восстанавливают H_2 под давлением за $\sim$ 30 мин. После охлаждения к смеси прибавляют небольшой объем CH_3OH или C_6H_6, отфильтровывают катализатор и фильтрат немедленно перегоняют со сбором фракции с т. кип. 120—125°/4—5 *мм*. Выход *п*-$H_2NC_6H_4N(C_2H_5)_2$ 90%. Катализатор сохраняет активность в течение двух последующих операций. Аналогично получают хлоргидрат 2-амино-5-диэтиламинотолуола. Оба в-ва применяют в фотографии при цветном проявлении. Я. Кантор

19159 П. Недиффундирующие цветные компоненты, производные арил-*U*-кислот с арильным радикалом, содержащим препятствующую диффузии группу. Тулагин, Колс (Non-diffusing color formers comprising aryl U-acids in which the aryl radical is provided with a non-diffusing group. Tulagin Vsevolod, Coles Robert F.) [General Aniline & Film Corp.]. Канадск. пат. 509939, 8.02.55

Фотографическая галоидосеребряная эмульсия содержит в качестве недиффундирующей компоненты соединения строения (I), где A — ароматич. радикал (ряда бензола, нафталина, пиридина или хинолина);

HO, MO_3S — N(COR)—A—X—NHY I

X — группа —CO—, —OCH_2CO—, —CH_2CO— или —$NHCH_2CO$—; Y — алифатич. или ароматич. остаток, содержащий алифатич. углеводородную группу не менее чем с 10 атомами C; M — H или солеобразующая группа; R — алифатич. углеводородная группа с <4 атомами C. Такими компонентами, напр., являются 2″-метил-3″-стеароиламино-5″-сульфоанилид или 2″-ацетилоктадециламино-5″-сульфоанилид 2-N-(4′-карбоксифенил)- N-ацетиламино - 5-нафтол-7 -сульфокислоты. Компоненты при проявлении экспонированной галоидосеребряной эмульсии 2,4-диаминоанилином образуют голубые азиновые красители. Т. Ткаченко

19160 П. Получение цветных фотографических изображений цветным проявлением. Шнейдер (Verfahren zum Herstellen von farbigen photographischen Bildern durch Farbentwicklung. Schneider Wil-

helm [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 759045, 24.07.57

С применением оксиндола и его производных можно получить хорошие пурпурные фотографич. изображения. Заместителями у атома азота или в бензольном кольце могут быть алкилы, оксиалкилы, арилы, галоиды, окси- и нитрогруппы. Бензольное кольцо может быть конденсировано с другими кольцами. Для повышения растворимости вводят сульфо-, карбоксильную или гидроксильную группу. В-ва, относящиеся к этой группе компонент (К), могут вводиться в проявитель или в эмульсию. В 1-м случае растворяют К в спирте или ацетоне; во 2-м случае К введением особых групп придают устойчивость к диффузии в связующей среде эмульсии. В качестве остатков недиффундирующие К могут содержать дифенил, стильбен, азоксибензол, амид 2,3-оксинафтойной к-ты, диарилмочевину, бензтиазол, алифатич. углеродные цепи не менее чем с 6 атомами С и др. Пример. Экспонированный галоидосеребряный слой проявляют в проявителе состава: оксиндол 1,5 *г*, метанол 20 *мл*, *n*-диэтиламиноанилин 2 *г*, Na_2CO_3 50 *г*, Na_2SO_3 1 *г*, KBr 0,2 *г*, вода 1 *л*. Вместо оксиндола можно брать 1-метилоксиндола 1,7 *г* или 1-фенилоксиндола 1,5 *г*. К. М.

19161 П. Получение фотографических изображений цветным проявлением. Фрёлих, Шнейдер (Verfahren zum Herstellen photographischer Farbenbilder mit Hilfe der Farbentwicklung. Fröhlich Alfred, Schneider Wilhelm) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 759344, 17.07.57

Для правильного цветовоспроизведения необходима хорошая прозрачность синего красителя для лучей зеленой и синей части спектра. Очень хорошую характеристику спектрального поглощения имеют оксиазафенантрены и их производные, незамещ. в пара-положении к гидроксильной группе или имеющие в пара-положении к гидроксильной группе галоид или кислотный остаток. Из производных оксиазафенантрена интерес представляют оксиазафенантренкарбоновые к-ты и метилоксиазафенантрены. Введением замещающих групп придают красителям устойчивость к диффузии в желатине и желательные цветовые оттенки. Примеры. 1. Экспонированный галоидосеребряный слой проявляют 10 мин. в проявителе состава: а) диэтил-*n*-фенилендиамин 1 *г*, сода 20 *г*, вода 1 *л*; в) Na-оксиазафенантрен 1 *г*, вода 100 *мл*; р-ры смешивают перед использованием. После отбеливания Ag и фиксирования получают голубое изображение. 2. К 1 *кг* галоидосеребряной эмульсии прибавляют 10 *г* Na-соли 8-оксиазафенантрен-7-карбокси-5-сульфокислоты в 100 *мл* воды и наносят эмульсию на основу. После экспонирования и проявления щел. р-ром *n*-диэтиламиноанилина получают вместе с серебряным изображение из голубого красителя. К. Мархилевич

19162 П. Проявление пленок с недиффундирующими компонентами при помощи цветных проявителей (Verfahren zur Farbentwicklung von diffusionsfeste Farbbildner enthaltenden lichtempfindlichen Filmen mit Hilfe von Farbentwicklern) [Dr. C. Schleussner Fotowerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 941340, 5.04.56

Активные цветные проявляющие в-ва производные *n*-фенилендиамина вызывают большую вуаль и слишком высокий контраст. Сокращение продолжительности проявления, увеличение кол-ва KBr и уменьшение кол-ва проявляющего в-ва или щелочи в проявителе снижает вуаль и контраст, но уменьшает чувствительность слоя. При использовании активных проявителей можно уменьшить вуаль и контраст, не снижая светочувствительности слоя, введением в проявитель 3—15% многоатомного спирта, напр. гликоля, глицерина. При этом равномерно снижается контраст, выравнивается градация всех слоев многослойной пленки. Примеры: I. А. Вода 500 *мл*, гидроксиламинсульфат 1 *г*, N-(1)-этил-2-метилфенилендиамин-(1,4)-хлоргидрат или кислый сульфат 3 *г*. Б. Вода 500 *мл*, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 1 *г*, поташ 100 *г*, Na_2SO_3 2 *г*, KBr 1 *г*. Перед проявлением вводят А и Б и добавляют 30—70 *мл* гликоля или глицерина. II. А. Вода 500 *мл*, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 1 *г*, гидроксиламинсульфат 1 *г*, N-(1)-изопропил-3-метоксифенилендиамин-(1,4)-хлоргидрат или кислый сульфат 3 *г*. Б. Вода 500 *мл*, поташ 40 *г*, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 1 *г*, Na_2SO_3 4 *г*, KBr 4 *г*. Р-р А добавляют к р-ру Б и вводят 50—150 *мл* глицерина или гликоля. В качестве пригодных цветных проявляющих в-в приведены: N-(1)-этил-2,5-диметил-, N-(1)-оксиэтил-2-метил-5-метокси-, N-(1)-этил-2-метил-5-метокси-, N-(1)-изопропил-2-метил-5-метокси-, N-(1)-метил-2-изопропокси-5-метил-, N-(1)-изопропил-2-метокси-5-метилфенилендиамин (1,4). К. Мертц

19163 П. Цветное проявление фото- и киноизображений. Шиллинг, Шнейдер, Вильманс (Verfahren zur Farbentwicklung von photographischen und kinematographischen Bildern. Schilling Andreas, Schneider Wilhelm, Wilmans Gustav) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 944833, 21.06.56

Допроявление многослойных материалов при промывке после цветного проявления вызывает нарушение баланса изображения. Применение разб. к-т в качестве останавливающих р-ров невозможно, так как они вредно действуют на красители изображения. pH кислых р-ров при обработке изображений, полученных цветным проявлением, должно быть $\geqslant 3$ (pH сильно разб. CH_3COOH). Останавливающее действие очень разб. р-ров быстро уничтожается щелочью в слое обрабатываемого материала. Кроме того, слабые к-ты не дают водоустойчивых солей с цветным проявляющим в-вом (I), необходимых для удаления I из слоя, так как основание I трудно растворимо. Предложено применять р-ры солей многоосновных органич. к-т или фосфорной к-ты, pH которых лежит $\geqslant 3$ (в пределах 3—5). Такие р-ры, имея буферные свойства, не изменяют pH с конц-ией, могут готовиться высококонцентрированными и очень полно использоваться и оказывают быстрое и надежное останавливающее действие. Напр., пленки после цветного проявления переносят в 10%-ный р-р однозамещенного фосфата K или 10%-ный р-р ацетата Na на 1 мин., затем промывают, отбеливают и фиксируют. К. Мертц

19164 П. Изготовление дубликатов цветных негативов. Бруне (Verfahren zur Erzeugung von Duplikatfarbnegativen. Brune Wolfgang). Пат. ГДР 12996, 1.04.57

Дубликаты цветных негативов изготовляют печатью с цветного негатива на черно-белой пленке трех промежуточных позитивов с применением светофильтров красного, зеленого и синего. С трех позитивов последовательно через соответствующие светофильтры печатают дубликат на цветной негативной пленке. При последовательной печати с трех цветоделенных позитивов трудно добиться хорошей резкости. Позитивы после обработки, сушки и хранения могут подвергаться различной усадке и получать с них изображения с хорошей резкостью контуров невозможно. Этот недостаток устраняют получением трех промежуточных позитивов на одной пленке. Спец. оптич. аппаратом с каждого кадра негатива — оригинала печатаются на черно-белой пленке последовательно через красный, зеленый и синий светофильтры три кадра промежуточных позитивов. Светофильтры при печати сменяются, автоматически, причем свет корректируют обычным цветовым паспортом. Каждый кадр дубликата

негатива в том же копировальном аппарате на негативной пленке печатают последовательно с трех кадров промежуточных позитивов. К. Мархилевич

19165 П. Снижение цветной вуали при обработке фотобумаг, содержащих красители. Уэйертс (Reduction of dye stain in processed photographic papers containing dyes. Weyerts Walter J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2756151, 24.07.56

Цветную вуаль (ЦВ) на фотобумагах, содержащих кислотные сенсибилизаторы типа мероцианинов, эозинов и оксанолов и кислотные азокрасители, снижают добавлением арилов или алкарилов сульфокислот или их водорастворимых солей в останавливающий р-р или фиксаж при обработке этих фотобумаг. Указаны в-ва, устраняющие или сильно снижающие ЦВ; наиболее эффективны из них Na-соли α- и β-антрахинонсульфокислот. Применяют эти в-ва в конц-ии 0,1—1%, в некоторых случаях $> 1\%$. Пример состава фиксажа: $Na_2S_2O_3$ 300 *г*, $NaHSO_3$ 7,5 *г*, Na_2SO_3 7,5 *г*, Na лимоннокислый 2 *г*, $(NH_4)_2SO_4$ 30 *г*, Na-соль монобутилдифенилсульфокислоты 2 *г*, вода до 1 *л*. Т. Ткаченко

19166 П. Способ изготовления диапозитивов с размытыми контурами для офсетной ротогравюрной репродукции. Жинда (Sposób wytwarzania diapozytywu o konturze rozwianym do reprodukcji offsetowej, rotograwiurowej lub chemigraficznej. Żynda Tadeusz) [Łódzkie Zakłady Graficzne]. Польск. пат. 39662, 20.02.57

Вместо ретуширования негатива предлагается на стекло копировальной рамы помещать маску из черной бумаги с вырезанным отверстием в соответствии с требуемым контуром. Степень размытости контуров зависит от толщины стекла: чем толще стекло, тем больше степень размытости линий изображения. На стекло помещают негатив, на который накладывают фотографич. слой. После экспонирования, проявления и фиксирования получают диапозитив с размытыми контурами изображения. А. Вжешинский

См. также: Фотоэмульсии 17156. Сенсибилизаторы, оптич. 17974. Стабилизаторы 17968. Проявители 17188. Цветная фотография 17959

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

19167. Основные сведения о взрывчатых веществах. Безручка (Základní údaje o trhavinách. Bezručka S.), Stavivo, 1957, **35**, № 7, 272—274 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описаны взрывчатые в-ва, изготовляемые на з-де им. Димитрова в Братиславе, в частности аммиачноселитренные и желатинированные промышленные взрывчатые в-ва типа донарита и астралита. Приведены их основные физико-хим. свойства и факторы, определяющие выбор взрывчатых в-в с точки зрения пригодности их для практич. применения. М. Ф.

19168. Баллистические методы определения энергии и бризантности взрывчатых веществ. Рот (Ballistische Meßverfahren zur Bestimmung der Sprengkraft (Energie) und des Detonationsstoßes (Brisanz). Roth J. F.), Explosivstoffe, 1957, **5**, № 8, 161—176 (нем.)

Описаны теоретич. основы методов испытания взрывчатых в-в и применяемая для этой цели аппаратура, а именно: баллистич. маятник и баллистич. мортира для измерения импульса, общей и уд. энергии, а также термодинамич. методы расчета теплоты и т-ры взрыва, объема газообразных продуктов взрыва и т. п., и бомба Трауцля для определения бризантности. Приведены результаты определения и расчетные величины на примере донарита, карбонита и астралита. М. Фишбейн

19169. Влияние химического состава вазелина на его стабилизирующее действие. Брандимарте, Пелицца (Il potere stabilizzante delle vaseline in rapporto alla loro composizione chimica. Brandimarte E., Pelizza E.), Chimica e industria, 1957, **39**, № 8, 664—672 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследовалось стабилизирующее действие на нитроцеллюлозу природного и синтетич. вазелинов, а также продуктов их фракционирования, полученных как путем экстрагирования их р-рителем (ацетоном), так и методом хроматографич. разделения. Показано, что стабилизирующее действие как обоих видов вазелина, так и входящих в их состав непредельных углеводородов тем выше, чем больше их бромное число. М. Фишбейн

19170. О качестве спичечных головок. Крокос Т. П., Мехтиева Т. Н., Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 8, 18

Для улучшения горения спичек и уменьшения отлетания шлака спичечная зажигательная масса должна иметь плотность не ниже 1,55 и степень пушения не выше 22% и заменяться в макальном корыте автомата не реже 2 раз в смену. Кроме того, необходимо обязательно анализировать зажигательные массы и спичечные головки на степень пушения, скорость горения, ореол пламени, определять вес 50 воздушносухих головок и т. п. М. Фишбейн

19171 П. Взрывчатый состав. Дейвис, Норен, Шмитт (Blasting explosive. Davis Clyde Oliver, Noren Charles Harding, Schmitt Robert Allan) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2752848, 03.07.56

Описан ряд взрывчатых составов на основе нитратов NH_4 и Na, напр.: 20 ч. тринитротолуола, 4 ч. динитротолуола, 30,2 ч. NH_4NO_3, 40,7 ч. $NaNO_3$, 2,0 ч. мелкоизмельченного Al и 0,5 ч. стеарата Ca. Плотность состава 1,3 *г/см*^{3}, скорость детонации 4165 *м/сек*. Чувствительность и передача детонации в воздушной среде 38,1 *мм* при открытых торцах и 177,8 *мм* при торцах, покрытых металлом. М. Фишбейн

19172 П. Способ уничтожения фосгена. Вольтан (Verfahren zur Vernichtung von Phosgen. Wollthan Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 961681, 11.04.57

Через башню, содержащую слой активированного C высотой 1 *м* и орошаемую сверху водой в кол-ве 40—70 объемов на 1 объем C, пропускают газообразный $COCl_2$ (I), применяя такое кол-во воды, чтобы конц-ия HCl-к-ты, образующейся в результате гидролиза **I**, не превышала 10%. Если в содержащих I отходящих газах содержатся пары каких-либо органич. р-рителей, то их рекомендуется перед пропусканием I через башню удалить путем конденсации или промывки водой. Регенерацию отработанного активированного C производят продувкой через него водяного пара. М. Фишбейн

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

19173. Сессия технической комиссии по переработке углей Европейского объединения угля и стали. Доклад о поездке в Англию. (Commission technique internationale de valorisation du charbon de la communauté européenne du charbon et de l'acier. 5^e session. 3 au 7 octobre 1955. Compte rendu par Fedechar

et Inichar.—), Ann. mines Belgique, 1956, № 2, 179—200 (франц.)

В докладе о поездке в Англию в 1955 г. спец. комиссии освещены результаты ознакомления с деятельностью ряда научно-исследовательских учреждений и промышленных предприятий. По каждому объекту описаны тематика работ или технологич. схема. Основные исследования ин-та в Сток Орчард близ Челтенгама — полукоксование и окисление углей (У) в псевдоожиженном слое, брикетирование и переработка побочных продуктов. З-д в Аберамане производит ~ 300 тыс. *т* **в год брикетированного топлива «Фарнацита».** Процесс заключается в сушке У с содержанием летучих в-в ~ 12%, смешении с пеком, прессовании на вальцевых прессах и полукоксовании в наклонных ретортах. Подробно описаны з-ды — коксохим. в Нантгарве и газовый в Бектоне. Большой комплекс работ проводится в исследовательских центрах в Лидзерхайде и в Гринвиче. Изучаются вопросы теплопередачи, горения, брикетирования, коксования, безостаточной газификации, сжигания пылевидного топлива, очистки дымовых газов, а также структуры У и химизм процессов термич. переработки их. На опытной установке по синтезу Фишера — Тропша с Fe-катализатором ежедневно получают 315 *л* продукта. Н. Гаврилов

19174. Поиски новых сырьевых ресурсов для производства газа в Англии. Смит (La Gran Bretagna alla ricerca di nuove fonti di approvvigionamento per la produzione di gas. Smith Harold), Gas (Ital.), 1957, 7, № 5, 138—139 (итал.)

19175. Энергетическое и экономическое сравнение различных источников энергии. Лют (Energetischer und wirtschaftlicher Vergleich verschiedener Energiemittel. Lüth Friedrich), Gaswärme, 1957, 6, № 1, 52—56 (нем.)

Дана сравнительная энергетич. оценка основных видов промышленных топлив: коксового, колошникового и генераторного газов, жидкого топлива, кокса и каменного угля. Приведены диаграммы, позволяющие произвести энергетич. сравнение различных видов топлив и определить степень использования углерода в твердом топливе. Сопоставлены стоимости различных топлив. Н. Баскина

19176. Влияние влаги на процессы окисления ископаемых углей. Смирнова А. В., Шубников А. К., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 5, 40—48

При исследовании влияния влаги на процессы окисления бурых, газовых и паровично-жирных углей путем тензиметрич. метода были получены кривые зависимости влажности углей от влажности атмосферы, сорбционные изотермы паров воды на угле. Установлено, что присутствие влаги ускоряет химич. процесс окисления углей, особенно таких, которые по химич. природе склонны к окислению. Г. Марголина

19177. Хлорирование ассамского угля. Рой (Studies on the reaction of Assam coal with chlorine. Roy M. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 1, B46 (англ.)

Пробы 5 *г* ассамского угля (Индия), высушенного под вакуумом при 105°, помещали в колбу с 50 *мл* $SbCl_5$ и через смесь пропускали Cl_2 со скоростью 3 *см³/мин*. По окончании р-ции Cl_2 отгоняли из ловушки, а $SbCl_5$ гидролизовали водой. Нелетучую часть продуктов р-ции освобождали от Sb при экстрагировании 20%-ной HCl, высушивали и исследовали. Кол-во нелетучего хлорированного остатка максимально при 200° (183 *г* на 100 *г* угля) и минимально при 100° (159 *г* на 100 *г* угля). Процент C и H в остатке уменьшается с повышением т-ры хлорирования. При экстрагировании остатка петр. эфиром получено 15% растворимого продукта с эмпирич. ф-лой $C_7H_{13}Cl_2O$; при применении хлороформа получается 21% продукта с ф-лой $C_8H_2Cl_3O$. Мол. вес продуктов варьирует от 145 до 185. C в угле имеет ароматич. характер и не поддается хлорированию. Исходная S на 80% представлена стабильными соединениями. В. Загребельная

19178. Химико-технологическая характеристика торфов Белоруссии. Позняк В. С., Шиманский В. С., Сб. научн. Тр. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, вып. 57, 136—141

Производился технич. анализ торфов различного типа, их полукоксование и определение состава золы. Зольность изученных торфов колеблется для верховых (ВТ) от 1,11 до 4%, для низинных (НТ) от 5 до 13,51%. Зола ВТ имеет повышенное содержание SiO_2 и потому более высокоплавка, чем зола НТ. При одной и той же степени разложения ВТ и НТ характеризуются одинаковой теплотворностью; последняя повышается с увеличением степени разложения торфа. Наибольшее кол-во дегтя при полукоксовании дают осоковые торфы (из НТ) и ВТ с повышенной степенью разложения. Б. Энглин

19179. Описание нового коксохимического завода в Кингстоне (Англия).—(Detailed description of new Kingston plant.—), Gas World, 1957, 145, № 3790, 1258, 1267—1269 (англ.)

Производство кокса и газа осуществляется в пяти периодически действующих вертикальных камерных печах, обогреваемых смесью генераторного и каменноугольного газов. З-д перерабатывает в сутки 250 *т* угля и производит ~ 100 тыс. *м³* газа, кокс, аммиачный концентрат 20% NH_3 и другие продукты. Д. Ц.

19180. Крупный газовый завод в Литчерче (Англия).— (Litchurch. Today — the largest gasworks in the east midlands in officially opened.—), Gas J., 1957, **290**, № 4901, 683—692 (англ.)

При реконструкции з-да построены три установки для коксования угля, каждая из 40 вертикальных реторт диам. 2080 *мм*, общей производительностью 140 000 *м³/сутки* коксового газа. С. Розеноер

19181. Газовый завод Редхей (Англия). Грехэм (The increasing importance of Redheugh works. Graham J. C.), Gas J., 1957, **291**, № 4905, 142—144 (англ.)

Описаны история и современное состояние газового з-да, расположенного в районе угольного бассейна Сев. Дархэм на площади ~ 10 *га*. На з-де производится очистка коксового газа, поступающего в сыром виде с близлежащих коксовых з-дов, а также выработка каменноугольного, генераторного и водяного газов. Общая производительность з-да, включая выдачу очищ. коксового газа, составляет 1,2 млн. *м³* в сутки. Намечаются перспективы дальнейшего развития з-да. Д. Цикарев

19182. Пути интенсификации процесса обезвоживания флотоконцентрата. Бейлин М. И., Кокс и химия, 1957, № 6, 6—9

Рассмотрены условия обезвоживания флотоконцентратов углеобогатительных ф-к путем фильтрации на дисковых вакуум-фильтрах. Показано, что неудовлетворительная работа фильтров связана с неправильной регулировкой. Производительность фильтрации может быть повышена внедрением мгновенной отдувки, увеличением плотности и т-ры пульпы, а также применением поверхностноактивных в-в. А. Шахов

19183. Пенная флотация низкосортных углей. I. Адсорбция фенола из водных растворов углями различной степени углефикации. Ивсон, Уорд, Уэртингтон (Froth flotation of low-rank coal: I. The adsorption of phenol from aqueous solutions by coals of various rank. Eveson G. F., Ward Stacey G., Worthington F.), J. Inst. Fuel, 1956, 29, № 191, 540—544 (англ.)

Для разъяснения причины повышенного расхода реагентов при флотации низкосортных углей изучена адсорбция фенола (I) из водн. р-ров различными углями с содержанием летучих в-в 38,7—6,7%. К 100 *мл* р-ра I с конц-ией 50—1500 *мг/л* добавляли 5 *г* угля минус $^1/_{16}$ *дм* и выдерживали при 20° при периодич. размешивании в течение 1—72 час. (в ряде опытов 740 и 1000). Конц-ию I определяли колориметрически. Кол-во адсорбированного I соответствовало ур-нию Фрейдлина и величине поверхности образца угля, определенной по теплоте смачивания метанолом (1 калория эквивалентна 10 $м^2$). Для жирных углей адсорбция I при конц-ии 1,5 *г/л* составляла через 72 часа 8,40—8,60 *мг/г* и продолжала со временем возрастать, для тощих и антрацита 1,66—2,51 *м/г*. Наименьшая адсорбция (0,87 *мг/г*) наблюдалась у коксующегося угля (содержание летучих в-в 23,7%, теплота смачивания 1,77 *кал/г*), причем равновесие устанавливалось уже через 3 часа. Рекомендовано флотацию жирных углей проводить возможно быстрее. Е. Мильвицкая

19184. Обогатительная фабрика для мелкого угля фирмы Jeddo-Highland Coal Co (США). Робинсон (Jeddo No. 7 fine coal cleaning plant. Robinson Edward M.), Mining Congr. J., 1957, 43, № 5, 55—59 (англ.)

В угольном районе Пенсильвании пущена обогатительная ф-ка по извлечению мелкого антрацита из шламовых вод трех обогатительных ф-к этого района, обогащающих антрацит крупных классов. Шламовые воды с 10,4% угля зольностью 42,4% и крупностью <1,2 *мм* поступают в кол-ве 8150 *л/мин*. Обогащение ведется главным образом в конусе-гидротаторе и флотоклассификаторе, в результате чего извлекается 11 *т/час* концентрата с зольностью 7,8%. У. Андрес

19185. Контрольная лаборатория на Ямадобской обогатительной фабрике (Индия). Сен, Ватча (Role of control laboratory at Jamadoba washing plant. Sen H. K., Watcha F. S.), Indian Mining J., 1956, 4, № 9, 61—64 (англ.)

В Индии работают углеобогатительные ф-ки в Зап. Бокаро и Ямадоба; на обеих ф-ках установлены конусы Чанса. В контрольной лаборатории Ямадобской ф-ки, вступившей в эксплуатацию в 1952 г., исследуются исходный уголь и продукты обогащения в тяжелых жидкостях, определяются зольность и влажности угля, а также гранулометрич. состав песка, используемого для создания тяжелой среды в сепараторе.

У. Андрес

19186. Взаимосвязь и практическое применение результатов лабораторных исследований и практики. L. О явлениях в «пластической области» при сухой перегонке рурских каменных углей. Мантель, Хансен (Zusammenhänge und Nutzanwendung der Ergebnisse aus Laboratorium und Praxis. L. Über das Verhalten der Ruhr-Steinkohlen beim Erhitzen unter Luftabschluß unter besonderer Berücksichtigung der Vorgänge im «Plastischen Bereich». Mantel Walther, Hansen Heinrich), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 5—6, 65—77 (нем.)

С помощью дилатометра и перегонной аппаратуры Радмахера исследованы превращения рурских каменных углей в пластич. области. Произведен расчет выхода кокса по определению летучих в-в (ЛВ). Аналитич. путем установлена зависимость точки размягчения, максимума контракции и области затвердевания от содержания в углях ЛВ. Отмечено влияние минер. части углей на поведение их в пластич. области. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 2500.

Н. Гаврилов

19187. Опытно-промышленное коксование шихт с участием 40% донецких газовых углей. Тютюнников Ю. Б., Кокс и химия, 1957, № 6, 10—12

Опытно-промышленным коксованием шихт различного состава при разных скоростях коксования установлено, что при конечной т-ре коксования 1000° сочетание в шихте углей технологич. групп Г1 и Ж2, Г2 и Ж1 приводит к снижению прочности кокса. Для коксования шихты состава (в %): Г-40, ПЖ-30, ПС-30 оптимальным является достижение на четырнадцатом часу коксования в осевой плоскости коксового пирога конечной т-ры 1100°. А. Шахов

19188. Изучение свойств коксов. Тибо, Виньрон, Менюэ-Гильбо (Etude des propriétés de six cokes. Thibaut Ch. G., Vigneron P., Menuet-Guilbaud B.), Docum. métallurg., 1956, № spéc. Sk. 2, 149—159 (франц.)

Получена зависимость между свойствами кокса (К) шести различных видов и их поведением в доменной печи. Показано, что испытание механич. прочности К в барабане Микум (БМ) предпочтительнее испытаний на сбрасывание, в барабане Зиммерсбаха и др. Прочность кокса также целесообразно определять по методу IRSID в БМ, делающем 500 оборотов с загрузкой класса > 20 *мм*. Этот метод отражает влияние свойств шихты и скорости нагрева на качество К. Физ. свойства К оцениваются показателем $T = C_м - 200\ d$, где $C_м$ — индекс прочности по БМ; d — истинный уд. вес. Расхождения между результатами хим. исследования К значительно уменьшаются, если проба представляет более узкую фракцию по ситовому составу. В испытанных пробах содержание в золе SiO_2 колебалось в пределах 41,9—49,2%; Al_2O_3 25,8—30,0%; S 0,19—0,77%; P 0,12—0,26%. В. Загребельная

19189. Механизм образования губки в коксе. Левин Э. Д., Кокс и химия, 1957, № 6, 24—25

Показано, что кол-во тепла, передаваемого единице поверхности верхней части загрузки от свода и верхней части стенок, в 3,1 раза больше кол-ва тепла, передаваемого единице поверхности загрузки, соприкасающейся со стенками; поэтому в верхней части загрузки уголь раньше переходит в пластич. состояние, а пары воды и газы, образующиеся при первичном термич. разложении основной массы загрузки, проходя через верхнюю часть загрузки, способствуют превращению ее в губку. Это подтверждается тем, что хим. состав губки не отличается от состава основной массы кокса. А. Шахов

19190. Улавливание и переработка химических продуктов коксования на заводах Федеративной Республики Германии. Филиппов Б. С., Кокс и химия, 1957, № 5, 55—62

Освещены характерные особенности в технике коксохим. пром-сти ФРГ. Охлаждение газа осуществляется в холодильниках с горизонтальным расположением труб. Осаждение смолы из газа проводится в компактных высокоэффективных электрофильтрах. Улавливание NH_3 осуществляется в сатураторах, в которых отсутствует барботажный зонт; H_2SO_4 тонко разбрызгивается в подсводном пространстве сатуратора и улавливает NH_3. Обязательная очистка коксового газа от H_2S осуществляется с получением S или H_2SO_4. Улавливание хим. продуктов коксования производится под давл. 8—10 *атм*; для улавливания бензола и очистки газа от нафталина применяется холод (—40°). Широкое применение при очистке бензола получил метод каталитич. гидрирования. Г. Марголина

19191. Применение инфракрасной спектроскопии к переработке каменноугольной смолы. I, II. Ямамото, Аракава, Танака (タール工業に於ける赤外線スペクトロスコピーの應用 1, 2. 完. 山本明正, 荒川久一, 田中誠之), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1956, № 1, 4—14; № 2, 22—26 (японск.)

Обзор. Библ. 31 назв. Э. Т.

19192. Получение изохинолина из оснований каменноугольной смолы. Поташников М. М., Горелов П. Н., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 654—657

Разработан способ выделения изохинолина (I) из изохинолиновой фракции тяжелых оснований каменноугольной смолы, основанный на различной растворимости кислых сульфатов хинолина и I. Из фракции, содержащей 38% I, получен после двукратной перекристаллизации сульфата технич. I 90—95%-ной конц-ии со средним выходом 51% от I, содержащегося во фракции, а после трехкратной перекристаллизации получен чистый I с т. пл. 24,0—24,5° и выходом 40—44% от всего кол-ва, содержащегося в исходной фракции I. Г. Марголина

19193. Очистка сырого бензола. Новак, Статечный (Oczyszczanie benzolu surowego. Nowak Karol, Stateczny Walenty), Chemik, 1957, 10, № 7—8, 217—220 (польск.)

В бензольных углеводородах (бензоле, толуоле, ксилолах), получаемых обычно ректификацией из соответствующих фракций промытого H_2SO_4 сырого бензола, остается некоторое кол-во активной S, ограничивающей их применение для хим. переработки. Лабор. и заводскими опытами показана возможность удаления S из толуола и ксилолов с помощью Cu, измельченной до состояния пыли; этот реагент вводится в дистилляционный куб в кол-ве 1—2% от веса загруженной фракции, оставаясь активным на несколько (до 15) новых загрузок. Предложена аппаратура для периодич. удаления кубовых остатков и регенерации содержащейся в них отработанной Cu. К. З.

19194. Обессеривание бензола комплексными соединениями хлористого алюминия с углеводородами. Волков Б. В., Кокс и химия, 1957, № 1, 53—54

Показана возможность эффективного обессеривания бензола обработкой комплексом $AlCl_3$ (К) (отходы различных синтезов с содержанием ~ 30% $AlCl_3$) при нагревании в реакторе с обратным холодильником и мешалкой при 24, 50 и 70° (оптимум). При 15-мин. обработке при соотношении объемов К : бензол 1 : 90 (расход $AlCl_3$ ~ 0,4%) содержание серы в бензоле снизилось на 51% (с 0,132 до 0,065%), а бромное число с 0,4 до 0,07. З. Векслер

19195. Стабилизация температуры кристаллизации прессованного нафталина. Юркевич, Янчур, Куля (Stabilizacja temperatury krzepnięcia naftalenu. Jurkiewicz Jan, Janczur Józef, Kula Józef), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 2, 71—75 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Исследованием причины самопроизвольного изменения т-ры кристаллизации спрессованного сырого нафталина (Н) при хранении и транспортировке показано, что это явление вызывается присутствием в Н небольшого кол-ва воды. Наличие 0,6% воды в Н понижает т-ру застывания на 0,8°, причем более высокое содержание воды не дает дальнейшего понижения т-ры кристаллизации. Необходима дополнительная обработка Н (плавлением или центрифугированием) до прессования для удаления остаточной влаги. К. З.

19196. О косвенных способах определения относительной активности катализаторов. Гончарова Н. В., Войтехов А. А., Каржев В. И., Орочко Д. И., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 7—14

Разработан метод косвенного определения относительной активности гидрирующих катализаторов с помощью дифференциальной термопары с автоматич. записью результатов; продолжительность определения ~6 час. Метод должен быть предпочтен кинетическому, так как занимает меньше времени и не требует анализа продуктов р-ции. Найдено, что показания гальванометра дифференциальной термопары не прямо пропорциональны скорости р-ции, между ними имеется более сложная связь. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 72507. Г. Марголина

19197. Интенсификация процесса получения высокоплавкого пека. Степаненко М. А., Матусяк Н. И., Кулешов П. Я., Салтан П. Л., Кокс и химия, 1957, № 7, 43—46

Лабораторными опытами получения высокоплавкого пека показано, что при замене воздуха O_2 можно уменьшить продолжительность контактирования и общий расход O_2 при близких показателях скорости барботирования в 2,5—3 раза или уменьшить время контактирования только в 1,5—2 раза при снижении суммарного расхода O_2. В последнем случае требуется механич. перемешивание. Соответственно снижению продолжительности контактирования может быть уменьшено и кол-во реакторов. Г. Марголина

19198. Исследование процесса твердения пека. Невядомский (Zagadnienie utwardzania paku. Niewiadomski Tadeusz), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 3, 108—114 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Проводились лабор. исследования твердения каменноугольного пека при продувке воздухом в условиях т-ры до 340° и продолжительности до 5 час. с определениями т-ры застывания пека, т-ры воспламенения, а также элементарного и термографич. анализов пека в ходе опыта. Показано, что начальная стадия твердения характеризуется р-циями окисления и конденсации; далее конденсация продолжается до полного израсходования свободного O_2; собственно конденсация пека, после связывания O_2, протекает в 2 ступени, причем 2-я ступень, начинающаяся при т-ре заст. ~ 150°, протекает бурно, с большей скоростью. Показано, что т-ра воспламенения пека возрастает с повышением т-ры его застывания. Сделаны практич. выводы об условиях промышленного проведения процесса. К. З.

19199. Слипаемость среднетемпературного пека. Фридман А. И., Кокс и химия, 1957, № 6, 46—47

Изложены результаты 2-летних наблюдений за слипаемостью среднетемпературного пека (П) при его транспортировке. Слипаемость П наблюдалась в следующих случаях: при снижении верхнего предела т-ры размягчения П < 75°; при спуске П из напорного бака в летнее время при т-ре > 160°; при повышении т-ры воды в бассейне > 28° и при повышении т-ры П в вагоне > 20°. Даны рекомендации режимов при транспортировке П. Д. Цикарев

19200. О работе пекококсовых печей запорожского коксохимического завода. Пересаденко И. Н., Кокс и химия, 1957, № 7, 24—26

Пековые печи работают в тяжелых условиях. После выдачи кокса из печи т-ра стен печных камер повышается до 1150—1170°, а во время загрузки жидким пеком т-ра стен падает до 600—650°, что сопровождается снижением т-ры в отопительных каналах до 50—60°. Дан анализ работы печей. Г. Марголина

19201. Сравнительные лабораторные опыты полукоксования брикетов с различных заводов. Раммлер, Хейде (Vergleichende Laboratoriumsschwelversuche mit Briketts verschiedener Schwelwerke. Rammler E., Heide K.), Bergbautechnik, 1957, 7, № 2, 59—72 (нем.; рез. русск., англ.)

Изучено полукоксование в одинаковых условиях на установках с внешним и с внутренним обогревом (нагретыми газами) брикетов с 7 з-дов полукоксования, применяющих различные приемы углеподготовки и брикетирования. Исследование показало широкие колебания свойств исходных брикетов и полученных из них полукоксов. Н. Гаврилов

19202. Новые способы газификации каменных и бурых углей. Шюсль (Neue Erfahrungen bei der

Vergasung von Steinkohlen und Braunkohlen. Schüssl Franz), Montan-Rundschau, 1957, 5, Juli, Sonderheft, 184—189 (нем.)

Приводятся данные по газификации каменного и бурого углей различных месторождений в генераторах, отличающихся наличием шахты полукоксования над шахтой газификации. Отмечается, что газы, получаемые при газификации различного сырья, имеют примерно одинаковый состав. Б. Энглин

19203. **Использование углей Убэ (Япония).Ояма** (宇部炭の活用. 大山剛吉), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1957, 36, № 360, 192—201 (японск.; рез. англ.)

Приводится качественно-количественная схема газификации угля месторождения Убэ. Газификация осуществляется на комбинированном агрегате, состоящем из вертикальной камеры и генератора с кислородным дутьем. С 1934 г. уголь Убэ использовался для получения смол и сульфата аммония. Приводятся данные по хим. использованию угля Убэ и перспективам его переработки. У. Андрес

19204. **Газификация под давлением бурых углей Морвелла (Австралия). Андрюс** (Pressure gasification of brown coal at Morwell Australia. Andrews R. S.), Gas World, 1957, 145, № 3796, 1048—1057; Publ. Instn Gas Engrs, 1957, № 503, 31, pp. ill.; Gas J., 1957, 290, № 4897, 421—424. Discuss. 424—426 (англ.)

В штате Виктория находится крупное месторождение бурого угля, добываемого открытым способом. Газификация брикетов из этого угля осуществляется на з-де производительностью 840 тыс. $м^3$ в сутки, состоящем из 6 генераторов Лурги, 2 котлов на буром угле и 2 кислородных установок Линде-Фрэнкл; технич. анализ брикетов: W^p 13,0% A^c 1,95%, V^c 45%. Газификация осуществляется в парокислородной среде при т-ре 500°, под давл. 28 *кг/см²*; получаемый газ с теплотворностью $\sim$ 4000 *ккал/м³* очищают, одорируют тетрагидротиофеном, осушают и транспортируют в Мельбурн. Получающаяся смола богата фенолами, а сырой бензол состоит на 60% из ароматич. соединений и на 40% из непредельных углеводородов, при гидрогенизации которых можно получить моторное топливо с октановым числом 85. Для обеспечения взаимозамещаемости с каменноугольным газом подмешивают к получаемому газу газы крекинга. Разрабатываются методы получения из буроугольных брикетов металлургич. кокса, а также использования газа для синтеза жидкого топлива по Фишеру — Тропшу. В. Загребельная

19205. **Зависимость числа Воббе для газовых смесей от их состава. Шустер** (Über die Abhängigkeit der Wobbe-Zahl für Gasgemische von deren Zusammensetzung. Schuster Fritz), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 25, 630—632 (нем.)

Выяснялся характер изменения числа Воббе (ЧВ) ($H_0/\sqrt{d}$, где H_0 — высшая теплота сгорания, d — уд. вес) при смешении газов с различными H_0 и d. При смешении газов, имеющих равные d, но отличающихся по H_0, ЧВ изменяется аддитивно. При смешении газов с равными H_0, но с разными d, ЧВ изменяется не аддитивно (отклонение в отрицательную сторону), при этом отклонения от аддитивности тем больше, чем выше абс. значение ЧВ. При смешении газов с различными H_0 и d отклонения от аддитивности либо отрицательные, либо частично положительные, частично отрицательные. Б. Энглин

19206. **Аппаратура для кондиционирования газа при переменном его расходе. Тоннелье** (Apparecchio per il condizionamento del gas a erogazione variabile. Tonnellier Jacques), Gas (Ital.), 1957, 7, № 5, 140—145 (итал.)

Приведены данные об установке для кондиционирования газа (обогащения газа парами воды, бензола, одоранта и др. согласно нормативов) при переменном его расходе. Описана технологич. схема аппарата, принцип и условия его работы. К. З.

19207. **Автоматическое распределение угля в слоевых газогенераторах и способы обеспечения равномерного удаления золы. Рубинштейн И. А.**, Сб. статей по энергетике. М., Металлургиздат, 1957, 278—285

Для равномерного распределения кускового топлива в слоевом генераторе на газогенераторной станции одного из тракторных з-дов применена неподвижная мешалка с перемешивающими пальцами, подвешенная на тягах на некоторой высоте в зависимости от конструкции колосниковой решетки. Это позволило автоматизировать работу генераторов без шлакования и повысить напряжение сечения шахты до 350 *кг/м² час* при к.п.д. генератора 80—82%. Н. Гаврилов

19208. **Производство синтез-газа путем газификации топлив всех видов по способу Копперса — Тотцека. Фиц** (Die Erzeugung von Synthesegas durch Vergasung von Brennstoffen aller Art nach Koppers — Totzek. Fitz Wilhelm), Gas- und Wasserfach, 1955, 96, № 23, 761—766 (нем.; рез. англ., франц.)

Подробно описан способ газификации различных горючих материалов в пылевидном состоянии по методу Копперса — Тотцека. Приведены описание и характеристика работы установки, эксплуатирующейся в Финляндии с 1950 г. Н. Щеголев

19209. **Синтез-газ из дзёбэнского угля (Япония). Тэруи** (常磐炭を原料とする合成ガスの製造. 照井鐵治), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1957, 36, № 360, 202—206 (японск.; рез. англ.)

На газовом з-де фирмы Nihon Suiso Koguo Co. для произ-ва синтез-газа из угольной пыли установлена печь системы Копперс — Тотцека. Приводятся технич. анализ низкосортных углей Джобэнского месторождения с зольностью 32,3—18,9% и калорийностью $\sim$4000 *ккал/кг*, технологич. схема газификации, а также качественно-количественные показатели полученного газа и побочных продуктов. У. Андрес

19210. **Краткие итоги работ и ближайшие задачи в области подземной газификации углей. Матвеев В. А.**, Подземн. газификация углей, 1957, № 2, 4—26

19211. **К вопросу об эффективности подземной газификации углей в Подмосковном бассейне. Альтшулер М. М., Шмакова Е. К.**, Подземн. газификация углей, 1957, № 2, 105—110

На примере подземной газификации углей в Подмосковном бассейне рассмотрены вопросы эффективности использования запасов угля, энергетич. затрат на произ-во газа, а также вопросы себестоимости газа, производительности труда и капиталовложений. Н. Кельцев

19212. **Об оптимальных условиях работы подземных газогенераторов на подмосковной станции «Подземгаз». Паньковский В. И.**, Подземн. газификация углей, 1957, № 2, 48—50

Дан анализ работы подземных газогенераторов на подмосковной станции, показавший влияние заглубления колонн скважин в угольный пласт на расход воздушного дутья на сбойку, на время процесса газификации и потери угля. Сделаны практич. выводы и рекомендации. Н. Кельцев

19213. **Поведение дорожной смолы при нагревании в тонких пленках. Перолд, Эйс** (The behaviour of road tar on heating in thin films. Perold G. W.,

Uys J. M)., Chemistry and Industry, 1956, № 14, 232—236 (англ.)

Исследована смола с высоким содержанием ароматич. углеводородов, получения при коксовании угля: образцы в кол-ве 3 *г* каждый наливали в чашку из нержавеющей стали с внутренним диам. 7,2 *см* и высотой 3,7 *см* и нагревали при т-рах 25—250°; после прогрева определяли содержание в-в, не растворимых в пиридине (C_1), растворимых в пиридине, но не растворимых в толуоле (C_2), растворимых в толуоле, но не растворимых в петр. эфире; растворимых в петр. эфире. Исследовано влияние т-ры, продолжительности нагрева, толщины пленки смолы, конц-ии O_2 при нагреве и природы материала, на котором нагревается смола. Показано, что образование в-в C_1 и C_2 быстро увеличивается при повышении т-ры нагрева $>125°$ и растет с повышением парц. давл. O_2 в атмосфере над нагреваемой пленкой смолы. В. Кельцев

19214. Исследование пригодности польских активированных углей для очистки от сероводорода синтез-газов. Свинарский, Седлевский, Вронковский (Badania nad przydatnością krajowych węgli aktywowanych do oczyszczania gazów syntezowych z siarkowodoru. Swinarski Antoni, Siedlewski Janusz, Wronkowski Czesław), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 2, 60—62 (польск.)

В сравнительных лабор. опытах измерялась сорбционная способность углей двух сортов (F_1 и F_2), приготовленных из торфяного полукокса, одного сорта угля, полученного на основе каменного угля и активированного угля Лейна — в качестве эталона. Показаны высокие сорбционные свойства угля марки F_1: привес поглощенной серы до 15,95 вес.% по сравнению с 15,35 вес.% для угля Лейна. Для угля того же сорта найден оптимальный режим очистки газов: начальная влажность угля 25%, т-ра процесса 40°, мол. отношение в очищаемом газе $H_2S : NH_3 = 38,1$. Найдена также зависимость между высотой слоя угля в сорбционной колонне и степенью его насыщения серой. К. З.

19215. Применение шлама гидроокиси железа в качестве очистной массы для обессеривания газов. Экштейн (Verwendung von Eisenhydroxydschlamm als Gasentschwefelungsmasse. Eckstein Horst), Wasserwirtsch.-Wassertechn., 1957, 7, № 1, 17—19 (нем.)

Проводилось обессеривание синтез-газа с помощью $Fe(OH)_3$ (I) с содержанием до 50% H_2O, получаемой из шлама газового з-да. Оптимальный состав массы: 55—82% I, до 10% CaO (на сухое в-во) при возможно меньшем содержании SiO_2. Удаление H_2S проводилось при одновременном пропуске 2% воздуха при нормальной т-ре, а органич. S при 180—270°. Продолжительность работы I в зависимости от его происхождения составляет 272—509 дней, при этом содержание H_2S в конечном газе достигает 0—0,08 *г*/100 $м^3$ при исходном содержании 115 *г*/100 $м^3$. Содержание органич. S снижается с 3,36—3,85 *г*/100 $м^3$ до 0,09—0,27 *г* после 264—338 дней работы I. Эффективность и долговечность работы I зависит от способа ее получения и «старения» в процессе работы, связанного с ее дегидратацией и изменением хим. структуры в результате перегруппировки OH. Приводится методика получения I, схема аппаратуры для проверки ее активности и химизм обессеривания. Б. Энглин

19216. Эффективность работы регенераторов в цехах очистки коксового газа от сероводорода по вакуум-щелочному способу. Сергеев А. П., Ильичев А. П., Кокс и химия, 1957, № 10, 57

Исследование работы регенератора как десорбционной колонны при применении содового и поташного р-ров показало нерациональность строительства щелочного регенератора. Его можно заменить серией из 3—4 аппаратов однократного испарения с использованием вторичного пара последнего аппарата для нагрева р-ра в первом, что позволит снизить расход тепла на регенерацию. М. Пасман

19217. Технико-экономические вопросы промышленного сжигания газов. Калленберг (Technische und wirtschaftliche Fragen der industriellen Gasverwendung. Callenberg W.), Energietechnik, 195[illegible], 6, № 10, 443—453 (нем.)

Освещаются вопросы автоматизации и регулирования процессов сжигания газов. Рекомендовано в качестве контроля за соотношением газа и воздуха определять в продуктах горения кол-во O_2. Рассматриваются вопросы использования тепла топочных газов для подогрева газа и воздуха, а также конструкции регенераторов и рекуператоров. И. Марьясин

19218. Определение теплоты сгорания углей регрессионным анализом. Пасек, Лундберг (Determination of heat content of coal by regression analysis. Pasek R. L., Lundberg R. M. Pap. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № FU-4, 8 pp., ill.) (англ.)

Разработан способ определения теплоты сгорания (ТС) углей, основанный на математич. обработке имеющихся аналитич. данных по методу наименьших квадратов. По данным определения зольности и ТС 42 образцов угля разных типов рассчитан и построен график, позволяющий с достаточной точностью определить ТС угля по содержанию в нем золы. Применение метода позволит обнаруживать ошибочные определения ТС и сократить число эксперим. определений этого параметра. А. Шаля

19219. Определение содержания смолы в коксовом газе. Кулешов П. Я., Медведникова В. Я., Кокс и химия, 1957, № 5, 42—44

Особое внимание уделяется отбору пробы газа для анализа. Трубка для отбора проб помещается на расстоянии $^1/_3$ диаметра трубопровода от его стенки, а точка для отбора должна находиться на возможно более длинном участке газопровода, не имеющем задвижки. Отборное отверстие трубки должно располагаться навстречу газовому потоку, а скорость газа в трубке сохраняться равной скорости его в газопроводе. Предлагается схема установки для отбора проб газа, снабженная пневмометрич. трубкой для замера и установления постоянной скорости газа при отборе. Для определения смолы в газе до электрофильтра через поглотительные склянки с ксилолом пропускают 50 *л* газа; при определении смолы после электрофильтра пропускают до 300 *л* газа. Конц-ию смолы в ксилоле устанавливают колориметрич. методом. Е. Мильвицкая

19220. Масс-спектрометрический анализ газа низкотемпературной сухой перегонки угля. Кавана, Кобаяси, Хонда, Хирота (質量分析法による石炭の低温乾留ガスの分析. 川名善男, 小林康司, 本田英昌, 廣田鋼蔵), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 11, 1228—1231 (японск.)

Навески по 2 *г* трех образцов японских углей с содержанием H (на беззольную и безводную часть) 4,6, 6,2 и 3,72%, измельченных до прохождения через сито 100 меш и высушенных в вакууме, нагревали со скоростью 2—4° в минуту при давл. 0—145 *мм*; полученный газ анализировали с помощью масс-спектрометра. Газ, выделившийся из всех образцов при т-ре 20—175°, содержал 79,9—94,6% CO_2 и 4,7—11,6% CO. Состав газа, полученного при 175—300°, сильно зависел от вида угля. Газ одного образца содержал 6,1% H_2 и 23,3% CH_4. В составе газа, получ[illegible]

ного при 300—500°, происходило дальнейшее снижение кол-ва CO_2 и увеличение кол-ва CH_4. Ю. Ермаков

19221 Д. Получение металлургического кокса из шихт со значительным содержанием газовых углей. Чжу Цзы-цянь. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

19222 П. Установка для брикетирования мелочи и пыли. Хубман (Vorrichtung zum Brikettieren von feinkörnigen oder staubformigen Gütern. Hubmann Otto). Пат. ФРГ 942199, 26.04.56

Установка для брикетирования угольной и рудной мелочи или пыли, а также их смесей как со связующим, так и без него, представляет собой кольцевой пресс, состоящий, в основном, из закрепленного на горизонтальной оси вращающегося кольца и эксцентрично расположенного к этой оси неподвижного колеса. Формование брикета происходит в канале, образуемом цилиндрич. поверхностями кольца и колеса. Благодаря эксцентриситету канал имеет сверху слегка расширяющуюся, а снизу — сужающуюся части. Давление колеса на брикет в радиальном направлении создается с помощью пружины или гидравлич. способом. Кольцо и колесо крепятся на самостоятельных валах. Установка снабжена устройством для охлаждения цапф колеса воздухом. И. Марьясин

19223 П. Способ обогащения и выделения *м*-этилфенола из содержащих его фенольных смесей. Прейсс (Verfahren zur Anreicherung und Abtrennung von *m*-Äthylphenol aus dieses enthaltenden Taerphenolgemischen. Preiss Siegfried). Пат. ГДР 11569, 30.04.56

По предложенному способу из фенолов буроугольной смолы ректификацией отгоняют узкую фракцию 216—218°, из которой выделяют *п*-этилфенол (I), а из фильтрата *м*-этилфенол (II) в виде кристаллич. мол. соединения с *о*-ксилидином (III). Полученное соединение разлагают водн. р-ром щелочи и из р-ра фенолята после удаления III перегонкой с водяным паром выделяют II к-той. Регенерацию III производят путем ректификации. Пример: из фракции 216—218°, выделенной из ксиленольной фракции смолы полукоксования бурого угля, обработкой безводн. щавелевой к-той удаляют I. К фильтрату, содержащему 40—50% II, добавляют на каждый 1 *кг* 500 *г* III и 5 *л* петр. эфира. После 4—6 час. выдержки в ледяной бане выделяется ~500 *г* мол. соединения, которое очищают, перекристаллизовывают из петр. эфира; т. пл. 41°. Продукт разлагают кипячением с 1 *л* 10%-ного р-ра NaOH, отделяют III и после добавления 1 *л* 10%-ного р-ра HCl получают 240 *г* чистого II с т. кип. 217—218°. Б. Энглин

19224 П. Способ выделения парафина из парафинсодержащих углеводородных масел. Хоппе, Вестерхоф, Вольке, Хауэнштейн (Verfahren zum Abtrennen von Paraffin aus paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffölen. Hoppe Alfred, Westerhoff Heinrich, Wolke Herbert, Hauenstein Günther) [Edeleanu Gesellschaft m. b. H.]. Пат. ФРГ 933828, 6.10.55

Доп. к пат. 928726 (РЖХим, 1957, 2020). Парафин (П), выделенный из сланцевых масел полукоксования, предварительно гидрируют, затем обезмасливают (экстракцией или потением) и снова гидрируют в токе избытка H_2 — по пат. ФРГ 928060 (РЖХим, 1957, 27962). Для повышения выхода и улучшения качества П перед вторичным гидрированием его нагревают 1—3 часа с водой при т-ре выше т-ры плавления исходного продукта, предпочтительно при 200° в атмосфере инертного газа (желательно H_2 при парц. давл. 20 *кг/см²*), после чего отделяют воду и образовавшийся тонкий слой эмульсии, а П обрабатывают далее обычным способом. Е. Покровская

19225 П. Способ извлечения компонентов коксового газа. Энгель (Process for removing constituents of coke-oven gas. Engel E.) [Harpener Bergbau A.-G.]. Англ. пат. 727028, 30.03.55

Предложен процесс выделения компонентов коксового газа путем его сжатия до давления в магистральном газопроводе и двухступенчатого охлаждения: 1) до т-ры 25° с выделением части углеводородов и нафталина (Н) и 2) до т-ры от —20 до —50°, когда выделяется остаток бензола и Н в твердой форме. Газ, выходящий из коксовой батареи, проходит через холодильники для удаления водяных паров, смолы и Н в скруббер, где улавливается NH_3, а затем компримируется, в результате чего его т-ра повышается до 100—140°; после теплообменников т-ра газа снижается до 20—25°; конденсирующийся при этом бензол и растворенный в нем Н собираются в сборнике. Подогретый и затем увлажненный газ подвергается сухой сероочистке при т-ре 35°, после чего охлаждается последовательно до 20°, —15° и —25° очищ. газом, охлажденным в аммиачном цикле до —50°. Поскольку охлаждение до —25° сопровождается выделением твердого Н, который забивает теплообменник, то последний периодически переключается на оттаивание. Дана схема. Н. Кельцев

19226 П. Способ повышения теплотворности газа, полученного газификацией твердых топлив на кислородном дутье под давлением (Procédé pour l'augmentation du pouvoir calorifique de gaz produits par la gazeification de combustibles solides avec de l'oxygène sous une pression de plusieurs atmospheres) [Metall. Ges. A.-G.]. Франц. пат. 1106373, 19.12.55 [J. usines gaz, 1956, 80, № 5, 201 (франц.)]

Способ состоит в обогащении газа, полученного при парокислородной газификации углей под давлением, с теплотворностью < 4000 *ккал/м³*, углеводородами крекинга смолы, образующейся, в частности, в процессе газификации. Смола инжектируется в газовый поток и нагревается в камере крекинга до 800—1200° путем частичного сжигания газа с необходимым кол-вом вводимого O_2; продукты сгорания могут быть легко удалены: водяной пар — конденсацией, CO_2 — промывкой под давлением. Продуктами крекинга смолы в этих условиях являются углеводороды C_1 и C_2, образованию которых благоприятствует присутствие водяного пара, предупреждающего полный крекинг и образование сажи. В случае применения мазута, богатого тяжелыми углеводородами, требуется инжектирование водяного пара в газовый поток. В качестве катализаторов могут быть применены металлы группы Fe, используемые при процессах гидрогенизации углей. Использование физич. тепла газового потока из камеры крекинга позволяет сэкономить расход O_2. В случае применения жирных углей крекинг может быть направлен на получение легких масел и бензола. Н. Гаврилов

19227 П. Способ удаления или снижения содержания мелких частиц топлива в газогенераторных газах (Procédé pour éviter ou réduire l'entraînement de fines particules de combustible dans les courants gazeux de gazogènes) [Ruhrgas A.-G.]. Франц. пат. 1091290, 8.04.55

Для предотвращения попадания пыли в газ и повышения производительности газогенераторов газифицируемое твердое топливо смачивают нефтяными остатками, каменноугольными и газовыми смолами и т. п. продуктами с достаточно высокой т-рой кипения, а также водн. эмульсиями этих продуктов.

П р и м е р. Смачивание мелких зерен топлива 5% жидкости полностью устраняет увлечение пыли газом, смачивание 10% жидкости позволяет повысить производительность на 50%. Смачивание удерживает также катализатор в слое горючего, напр., применение смачивающих продуктов со щел. Fe-катализатором способствует получению под давлением газа, богатого CH_4. А. Равикович

19228 П. Конверсия углеродистых материалов в летучие продукты. Р а с с е л л (Conversion of carbonaceous solids into volatile products. R u s s e l l F. R.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 727382, 30.03.55

Способ сухой перегонки и газификации тонко измельченных твердых или жидких углеродистых материалов (УМ) в псевдоожиженном состоянии с нагревом твердым теплоносителем. Установка состоит из 3 основных аппаратов: реторты для перегонки (РП), нагревателя (Н) и газогенератора (Г) водяного газа. УМ загружается с помощью пара или дымовых газов в РП, где нагревается до 430—1090° горячими частицами зольных остатков, поступающими сюда из Н; продукты перегонки выводятся из РП после отделения от увеличенных твердых частиц. Частицы кокса, образовавшиеся в РП, переносятся паром в Г, где т-ра 760—1300° поддерживается также поступающими сюда из Н горячими частицами золы; конц-ия углерода (С) в смеси частиц поддерживается 10—50%, давл. $\sim$27 *ат*. Твердые остатки газификации из Г переходят в Н; в зоне горения Н воздухом поддерживаются в псевдоожиженном состоянии негорючие частицы (напр., песка), размер которых больше размера частиц из Г; т-ра в этой зоне $> 816°$ (870—1260°) и конц-ия $C \leqslant 1\%$. Горячие частицы золы отделяются от песка в верхней расширяющейся части Н и направляются отсюда в РП и Г. По варианту патента разделение частиц может производиться в отдельном разделителе. Если в качестве УМ используются нефтяные остатки, то карбонизация в РП производится горячими частицами кокса или песка, на которых откладывается С. В зависимости от сырья РП может быть исключена из схемы и кокс или уголь поступает прямо в Г; или Г может быть исключен и кокс из РП поступает в Н. Приведена схема установки. В. Кельцев

19229 П. Способы подземной газификации углеродистых залежей. П и р с, Л а т т а (Methods for gasification of subterranean carbonaceous deposits. P e a r c e F. G., L a t t a J. E., J r) [Stanolind Oil & Gas. Co.]. Англ. пат. 737656, 28.09.55

Патентуется система подземной газификации углеродистых залежей, которая состоит из 2 концентрических размещенных групп скважин внутреннего контура I и внешнего контура II, и газового з-да, расположенного в центре. Газ, содержащий свободный O_2, нагнетается по кольцевому газопроводу в скважины II; продукты газификации выходят через скважины I при 650—760°, проходят котлы-утилизаторы и холодильники и с т-рой $\sim$ 40° поступают в з-д для дальнейшей очистки и использования как топливо или как синтез-газ. Скважины I располагаются на расстоянии 17—60 *м* друг от друга и $\leqslant$ 60 *м* от скважин II. После истощения залежи между II и I система может быть расширена бурением следующей группы скважин концентрично за II. Дутье содержит O_2 и пар в об. отношении 1,5—3; в случае получения синтез-газа давление может быть 17—30 *ат*. Угольный пласт между II и I может быть подвергнут разрыву для создания проницаемых каналов путем нагнетания в одну из 2 скважин под давлением жидкости с низкой проницаемостью, имеющей вязкость от 30 *спуаз* до 2—5 *пуаз*; давление при этом может быть создано либо непосредственно, либо путем нагнетания сверху другой жидкости. В качестве такой жидкости может применяться сырая нефть или ее фракции с добавкой 3—10% алюминиевого мыла, высокомолекулярных олефиновых полимеров (напр., полипропилена), окисленного битума или пека. В. Кельцев

19230 П. Производство связующих материалов. Д ю п ё (Manufacture of binding agents and industrial products resulting therefrom. D u p e u x G.). Англ. пат. 719926, 8.12.54

Связующие для дорожных покрытий получают галоидированием каменноугольной смолы, от которой отогнаны фракции, кипящие $< 240°$, и фракций креозотового и антраценового масел, выкипающие при $< 360°$. Обработку можно вести в паровой или жидкой фазе: первичную обработку одним галоидом, напр. Cl_2, можно сопровождать вторичной обработкой другим галоидом, напр. F_2. П р и м е р. Пары тяжелого масла, кипящие при $< 360°$, пропускают вместе с током Cl_2 через реактор с цинковыми стружками в качестве катализатора. Образовавшееся хлорированное масло в паровой фазе смешивают с газообразным F_2, конденсируют в вязкую массу и смешивают с остаточным песком. С. Гордон

19231 П. Аппаратура для получения масляного тумана (Appareil producteur de brouillard) [Cie pour la Fabrication des Compteurs et Materiel d'Usines à Gaz]. Франц. пат. 1110023, 6.02.56 [J. usines gaz, 1956, 80, № 5, 202 (франц.)]

Предложена аппаратура для получения масляного тумана, предназначенного для улавливания пыли, взвешенной в сухом газе. Поток газа, непригодный для предварительного подогрева, омывая поверхность кюветы, содержащей тонкий слой масла, подогретого до т-ры испарения, абсорбирует его пары. При этом одновременно в потоке газа происходит конденсация этих паров с образованием тумана из мелких его капель. Уровень масла в кювете поддерживается с помощью капельного дозатора, который обеспечивает расход пара, соответствующий подаче газа. Нагревание кюветы производится электрич. током. У. Андрес

См. также: Свойства углей 17104, 17261, 17458. Происхождение углей 17439. Классификация углей 17459. Анализ углей 17587

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

19232. Техника в нефтяной промышленности. О р и э л (Petroleum and the chemical engineer. O r i e l J o h n A.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 3, 174—180 (англ.)

Обзор, посвященный развитию нефтяной пром-сти за 35 лет. Приведены данные по мировым разведанным запасам и добыче нефти, объему переработки и номенклатуре выпускаемых продуктов. Отмечен развивающийся процесс химизации нефтяной пром-сти. И. Большов

19233. Использование атомной энергии в нефтяной промышленности. Б л ю м (Utilisation de l'énergie atomique dans les industries du pétrole. B l u m J a c q u e s M.), Inds atom., 1957, № 7-8, 73—76 (франц.)

Рассматриваются пути использования атомной энергии в нефтяной пром-сти: в области поисковых работ, бурения, транспорта и хранения нефтепродуктов. Г. Марголина

19234. **Важность исследований для обеспечения высокого качества нефтепродуктов. Фёрстер** (Ständige Forschung garantiert Qualität. Förster Fren), Handelsblatt, 1957, 12, № 80, Mineralöl-Beil., 6 (нем.)

Популярная статья. Б. Энглин

19235. **Использование радиоактивных изотопов в нефтяной промышленности. Путман** (Some applications of radioactivity in the petroleum industry. Putman J. L.), J. Inst. Petrol., 1957, 43, № 404, 215—221. Discuss., 221—226 (англ.)

Обзор по использованию радиоактивных изотопов в нефтяной пром-сти. Дискуссия. Библ. 48 назв. И. Большов

19236. **Развитие нефтехимии. Францке** (Die Petrochemie steht erst am Anfang. Franzke Lothar), Handelsblatt, 1957, 12, № 80, Mineralöl-Beil., 6 (нем.)

Краткий обзор развития нефтехимии с 1925 по 1956 гг. в США, Канаде, Западной Европе, в том числе в ФРГ. Г. Марголина

19237. **Нефтяная промышленность Мексики. Лайл** (Remarkable achievement in Mexico. Lisle B. Orchard), Oil Forum, 1957, 11, № 6, 191—195, 197—199, 201—202, 205 (англ.)

Показано развитие и дан анализ современного состояния мексиканской нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей пром-сти. Приведены подробные сведения (иллюстрируемые картами и схемами) по разведанным запасам нефти, объему добычи и буровых работ, транспорту нефти, размещению нефтеперерабатывающих з-дов, их производственным мощностям и номенклатуре выпускаемых продуктов. И. Большов

19238. **Рост нефтеперерабатывающей промышленности Венесуэлы.** (Venezuelan refineries expand.—), World Petrol., 1957, 28, № 7, 138—140, 142 (англ.)

Описаны нефтеперерабатывающие з-ды Венесуэлы с указанием их мощностей, схем, расходных показателей по сырью, пару, электроэнергии, приведены данные по выпускаемым продуктам, транспорту, географич. размещению з-дов. Указано, что в 1958 г. производительность з-дов достигнет 67 500 *м*³ в сутки, т. е. втрое превысить уровень 1951 года. И. Большов

19239. **Стандартизация минеральных масел и топлив. Цербе** (Mineralöl- und Brennstoffnormung. Zerbe C.), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 9, 655—657 (нем.)

19240. **ЛенНИИ — научный центр современных методов переработки нефти и газов. Введенский А. А.** В сб.: Химия. Л., Госхимиздат, 1957, 144—155

Обзор работ ин-та. А. Н.

19241. **Групповой состав бензиновых фракций нефтей Избербаша. Гецу В. В., Патрушева В. Д.** В сб.: Геол. и геохимия, 1(7), Л., Гостоптехиздат, 1957, 197—202

При исследовании бензинов, отобранных на колонке Гадаскина из нефтей различных свит чокрака, во фракциях, кипящих в пределах 60—200°, найдено в среднем 4,9—19,9% ароматич. углеводородов, содержание которых повышается с глубиной залегания нефти, а для каждого бензина — с т-рой кипения фракции. Содержание нафтенов колеблется от 39,8 до 47,4%, а для одной из свит доходит до 66,4%. Нефти Избербаша по групповому хим. составу бензиновых фракций относятся к смешанному метаново-нафтеновому типу с повышенным содержанием ароматич. углеводородов. Е. Покровская

19242. **Упрощенный анализ различных французских нефтей. Пикар, Гладель** (Analyses simplifiées de divers pétroles bruts français. Picard P., Gladel Y. I.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, 12, № 2, 207—217 (франц.; рез. англ., исп.)

Приведены результаты исследования 4-х образцов французских нефтей. Определены выходы и свойства легких и тяжелых бензиновых, керосиновых, газойлевых, масляных фракций и вакуумного остатка. Для сравнения приводятся данные аналогичного анализа 4-го образца нефти Среднего Востока. Е. П.

19243. **Нормальные парафиновые углеводороды, выделенные из керосина ромашкинской нефти. Топчиев А. В., Нифонтова С. С., Сущик Р. Я., Сучкова А. А.**, Докл. АН СССР, 1956, 111, № 5, 1045—1047

25-градусные лигроино-керосиновые фракции, кипящие в пределах 175—300°, выделенные из ромашкинской нефти и содержащие (на фракцию) 49—63,5% парафиновых углеводородов, из которых 13,1—24,6% парафины нормального строения, были деароматизированы пропусканием через SiO_2. Из полученных нафтено-парафиновых фракций были выделены *н*-парафины обработкой мочевиной с последующим разложением комплексов водой. Узкие фракции *н*-парафинов, выделенные при разгонке на вакуумной колонке, по всем своим свойствам соответствовали *н*-парафинам C_{10}—C_{18}. Е. Покровская

19244. **Результаты исследования нефтей месторождения банка Дарвина. Масумян В. Я., Ашумов Г. Г., Велиев Ш. В.** В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. I. Баку, 1957, 6—9

Смесь близких по свойствам нефтей различных скважин месторождения представляет собой сырье малосернистое (0,27% S), высокосмолистое (44% акцизных смол) и малопарафинистое, дающее 0,5% высокооктанового авиабензина. Из такой нефти можно получить по 17,6% топлива «Т-1» и дизтоплива «З», удовлетворяющих технич. требованиям. Е. Покровская

19245. **Нефтеперерабатывающий завод в Индонезии (остров Суматра, Сунчейджиронг). Бонтенбал** (Introduction to the Sungei Gerong refinery of N. V. Standard Vacuum Petroleum Mij. Bontenbal I.), Ingr. Indonesie, 1957, 9, № 1-2, 25—31 (англ.)

Сообщение о з-де фирмы Standard Vacuum Petroleum Mij производительностью 10,4 млн. *л* в день, работающем на местном сырье. Даны схемы и описание процессов прямой перегонки, термич. крекинга, переработки продуктов прямой гонки, алкилирования изобутана бутиленом, полимеризации C_3H_6 и C_4H_8, крекинга. Ю. Голынец

19246. **Нефтеперерабатывающий завод близ Багдада.—** (The Daura refinery at Baghdad.—), Petrol. Times. 1955, 59, № 1523, 1308—1310, 1312, 1313 (англ.)

Описан з-д в Дауре (Ирак) производительностью 3820 *м*³ сырья в сутки, работающий по топливной схеме. З-д имеет комбинированную установку, состоящую из секций перегонки, риформинга лигроина, висбрекинга, термич. крекинга газойля и стабилизации, где получают: газ, автобензин, керосин, газойль, котельное топливо, бункерное «С» и дизельное топливо. Приведена схема з-да с описанием отдельных установок и подсобных произв-в. Ю. Коган

19247. **Нефтеперерабатывающий завод в Виннипеге (Канада). Маркс, Паттерсон** (North Star's new Winnipeg refinery. Marks Charles E., Patterson George C.), World Petrol., 1957, 28, № 5, 88—91 (англ.)

Описание нефтезавода, перерабатывающего 1900 *м*³/*сутки* нефти, с поточной схемой произ-ва. Приведены фотографии отдельных установок. С. Розеноер

19248. Крупнейший нефтеперерабатывающий завод в Делавэре (США). Даунер (World's largest grass — roots refinery. Downer Whit), Petrol. Engr, 1957, 29, № 7, С-6—С-18, С-20—С-21, С-23—С-24 (англ.)

Новый нефтеперерабатывающий завод фирмы Tidewater Oil Co. является крупнейшим по пусковой мощности и обладает рядом уникальных установок. Проектная мощность з-да 20 700 $м^3$ в сутки, а мощность основных установок составляет ($м^3$ в сутки): АВТ 20 700, коксования в псевдоожиженном слое 6700, каталитич. крекинга 16 200, газопереработки 240 000, полимеризации 830, сернокислотного алкилирования 800, каталитич. реформинга 7150, экстракции реформата 6400, гидроочистки 14 000, водородная установка 90 000 и произ-ва серы 200—340 *т* серы в сутки. Приведена краткая характеристика основных установок схемы и фотографии, принципиальная схема з-да и его подсобного х-ва, а также данные по автоматизации и контролю произ-ва. Т. Мухина

19249. Крупнейший нефтеперерабатывающий завод. Андерсон, Матис (Tidewater builds for the future. Anderson Thomas H., Mathis Howard M.), Oil Forum, 1957, 11, № 6, 184—189 (англ.)

См. предыдущий реф.

19250. Новый нефтеперерабатывающий завод. Tidewater Oil Co.— (How Tidewater built newest refinery.—), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 6, 148—149 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 19248.

19251. Объединение трех нефтеперерабатывающих заводов в один комбинат. Уибер (How to integrate three modern refineries into one better one. Weber George), Oil and Gas J., 1957, 55, № 15, 104—107 (англ.)

Три нефтеперерабатывающих з-да в шт. Мичиган США мощностью (по сырой нефти) 2300, 1600 и 1200 $м^3$ в сутки объединены в один комбинат, благодаря чему обеспечена большая гибкость произ-ва в отношении выпуска товарных продуктов соответственно требованиям рынка и решены вопросы оптимального использования аппаратуры и сырья. Каждый з-д сохраняет свою специализацию; между з-дами осуществлен обмен материальными потоками. Приведена схема комбината и номенклатура выпускаемых продуктов. И. Большов

19252. Новый нефтеперерабатывающий завод в США.— (American oil company's new Yorktown refinery.—), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 6, 155—157 (англ.)

Описан нефтеперерабатывающий з-д в Йорктауне (Виргиния), пущенный в декабре 1956 г. для произ-ва бензинов. З-д имеет комбинированную установку, состоящую из атмосферной и вакуумной колонн, секции крекинга с псевдоожиженным катализатором, секций каталитич. полимеризации и каталитич. реформинга, очистки бензинов и керосинов, а также секции для выделения газов. Сырье для каталитич. реформинга предварительно обрабатывается на установке гидрообессеривания. На установке ультраформинга октановые числа бензинов повышают до 95—100. На установке коксования, получают 600 *т* кокса в день. Приведена технологич. схема. Г. Марголина

19253. Крупнейшая установка каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. Фелпс (The fluid catalytic cracker... the largest ever built. Phelps J. M.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 21, 174—175 (англ.)

Кратко описана установка типа «Orthoflow», производительностью по сырью 9280 *$м^3$/сутки*. В. Кельцев

19254. Автоматизация завода газового бензина. Бектолд (Take a look at the automated gasoline plant of 1975. Bechtold Ira C.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 132—139 (англ.)

Завод будущего, напр. 1975 г., в технологич. части не будет принципиально отличаться от современного з-да. В связи с химизацией нефтепереработки повысится спрос на индивидуальные и чистые углеводороды. Это потребует введения спец. методов разделения. Для непрерывного хим. анализа потоков наиболее пригодны методы газовой хроматографии, ИК- и УФ-анализа, дифференциальной рефрактометрии, масспектрометрии и электрогигрометрии. На з-де будущего в системе автоматич. контроля и управления данные первичных приборов собираются и фиксируются регистраторами и передаются на вычислительное устройство, которое осуществляет управление производственными процессами согласно заданной программе. Библ. 54 назв. И. Большов

19255. Повышение точности работы объемных счетчиков и дозаторов для нефтепродуктов. Польский С. М., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 7, 28—30

Описано применение температурного компенсатора и многоступенчатого запорного клапана в объемных счетчиках и дозаторах для снижения погрешности, вызываемой изменением объема нефтепродуктов в зависимости от колебаний т-ры при наливе в тару. При помощи температурного компенсатора показания счетчика можно корректировать в пределах 3% в диапазоне колебаний т-ры нефтепродуктов в пределах 30—45°. Многоступенчатый запорный клапан устраняет гидравлич. удар в линии и повышает точность срабатывания при отсекании отпускаемой дозы. И. Руденская

19256. Химическая очистка резервуаров для хранения нефтепродуктов. Уэст, Канади (Chemical cleaning of storage tanks. West L. E., Canaday B. L.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 5, С-16 — С-19 (англ.)

Описаны методы очистки резервуаров с применением органич. р-рителей, моющих р-ров и ингибированной к-ты, механич. приспособления для этого, приведены примеры очистки. А. Равикович

19257. Разрушение нефтяных эмульсий химическими методами. Фахфат (Rozbijanie emulsji ropnych środkami chemicznymi. Fachfat Stanisław), Wiadom. naft., 1957, 3, № 6, 14—16 (польск.)

Общие сведения о методах разрушения нефтяных эмульсий, применяемых деэмульгирующих в-вах и системах деэмульгаторов. К. З.

19258. Современные методы рациональной переработки нефти. Космин, Одор (Procedeele moderne în schema de prelucrare raţională a ţiţeiului. Cosmin M., Odor C.), Petrol şi gaze, 1957, 8, № 4, 210—214 (рум.; рез. русск., нем.)

Кратко описаны процессы: каталитич. гидроочистка нефтепродуктов, алкилирование компонентов бензина, очистка керосина жидким SO_2, депарафинизация дизельного топлива метилэтилкетоном, изомеризация бензина в жидкой фазе в присутствии $AlCl_3$, экстракция ароматич. углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) по способу «Удекс», получение тетрамера пропилена для произ-ва Na-додецилбензолсульфоната, окисление петролатума в жирные к-ты и получение C_2H_5OH из C_2H_4. Приведена схема переработки нефти с применением новых процессов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 64362. А. Равикович

19259. Каталитическое направление нефтепереработки в США. Уибер (U. S. Refiners are going catalytio. Weber George), Oil and Gas J., 1955, 53, № 46, 116—119 (англ.)

19260. **За комплексную автоматизацию в нефтепереработке. Никитин В. А.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 6, 1—12

Описан проект комплексной автоматизации Московского нефтеперерабатывающего з-да, имеющего 9 технологич. установок (атмосферно-вакуумную, крекинговые, газофракционирующую, полимеризации, алкилирования, битумную и др.) и ТЭЦ. Предусмотрено централизованное управление технологич. установками, товарно-сырьевыми операциями и энергообъектами, в результате чего рост производительности труда составит 23,7%. А. Равикович

19261. **Улучшение экономики производства топлив с необходимым октановым числом. Хортон, Уокер** (The optimum for octanes. Horton Byron, Walker Earl), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 172 (англ.)

С помощью электронной счетно-решающей машины типа ALWAC IIIe на нефтезаводе Champlin Oil and Refining Co. в Оклахоме (США) определяются оптимальные загрузка при каталитич. реформинге и октановое число бензина реформинга, оптимальная загрузка и степень конверсии при каталитич. крекинге, а также оптимальное этилирование товарного бензина в зависимости от качества и кол-ва компонентов. С. Розеноер

19262. **Работа ректификационных колонн с волнистыми перфорированными тарелками. Харви, Коннелл** (Ripple trays did the job. Harvey T. J., Connell A. J.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 22, 103—104 (англ.)

При реконструкции нефтезавода Canadian Oil Companies Ltd в пяти ректификационных колоннах колпачковые тарелки заменены перфорированными тарелками с синусоидальными волнами; расстояние между тарелками 300—750 *мм*. При новых тарелках производительность атмосферно-вакуумной установки увеличилась по сырью на 58%, причем улучшилась четкость погоноразделения. С. Розеноер

19263. **Получение стооктанового бензина по процессу Гудри «Изо-плюс». Нолл, Шалл, Крейг, Стивенсон** (100 clear octane by the new houdry «Isoplus» process. Noll H. D., Schall J. W., Craig R. G., Stevenson D. H.), Oil and Gas J., 1955, 53, № 47, 102—105 (англ.)

19264. **Изомат-процесс для получения автомобильного бензина. Крейн, Кейн** (Isomoate process adapted to motor fuel. Krane H. G., Kane E. W.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 5, 177—182 (англ.)

Изомат-процесс представляет собой изомеризацию легких бензиновых фракций (с концом кипения до 80°) при относительно низких т-рах. Катализатор — комплекс $AlCl_3$ с углеводородами. По сравнению с высокотемпературной изомеризацией процесс позволяет получать более высокооктановые продукты. Так изомеризация фракций C_6, имеющей октановое число (ОЧ) 80 (исследовательский метод с ТЭС), при 400° дает продукт с ОЧ 90, а при т-ре 120° — продукт с ОЧ 95 за счет значительно большей глубины превращения во втором случае *н*-гексана в диметилбутаны. Дана технологич. схема процесса. Высокую активность катализатора поддерживают периодич. введением новых порций свежего $AlCl_3$. Для подавления р-ций крекинга и предотвращения быстрого снижения активности катализатора перед реактором в линию подают H_2 (10,8—18,0 *м*³ на 1 *м*³ сырья). Низкооктановые гексаны, оставшиеся неизомеризованными, направляют на рециркуляцию. Т-ра в реакторе 90—120°, давл. 50—60 *атм*. Изопентаны отделяют от сырья фракционированием и затем добавляют к готовому продукту. Проведены опыты, в которых из сырья с ОЧ 89—90 в зависимости от соотношения $C_5 : C_6$ в сырье получены продукты изомеризации с ОЧ 96—98 (по исследовательскому методу с ТЭС). Рециркуляцией низкооктановых гексанов можно получить продукт с ОЧ 101—102 при выходе 91 вес.%, а с применением рециркуляции *н*-C_5 — даже с ОЧ 106. Стоимость переработки сырья при варианте с рециркуляцией почти в 2 раза выше, чем при однопроходном процессе. Даны схема процесса и сопоставление показателей изомат-процесса с показателями каталитич. реформинга. И. Рожков

19265. **Платформинг на газобензиновом заводе. Брейкер** (South hampton steps up platformer. Breaker John C.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 161—163 (англ.)

Описание работающих на газобензиновом з-де South Hampton Co. (Texac, США) установки платформинга для повышения октанового числа конденсата из природного газа (46—200°) с 57 до 86,5 по исследовательскому методу без тетраэтилсвинца. С. Розеноер

19266. **Пиролитическое и каталитическое разложение углеводородов. Берджер, Аппелл** (Decomposition of hydrocarbons. Pyrolytic and catalytic. Berger Charles V., Appell Herbert R.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1478—1484 (англ.)

Обзор. Теория и практика термич., каталитич. крекинга и реформинга. Спец. раздел посвящен исследованиям распада углеводородов C_1 — C_8 под влиянием бомбардировки электронами. Библ. 64 назв. А. Некрасов

19267. **Изомеризация. Перри** (Isomerization. Perry Stephen F.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1532—1533 (англ.)

Краткое описание современных промышленных процессов изомеризации *н*-C_4H_{10} (1) и легких лигроинов, содержащих *н*-C_5H_{12} и C_6H_{14}: пентафайнинг (2), пенекс (3), изомерат (4), *изо*-кел (5). 1 и 2 ведутся с катализатором $AlCl_3$, 4 — в присутствии «неблагородного» металла и 5 — в присутствии драгметалла, по не Pt. Приводятся основные рабочие параметры для этих процессов. Библ. 25 назв. А. Некрасов

19268. **Полимеризация легких углеводородов. 2. Современные успехи в процессах нефтепереработки. Шервуд** (Polymerisation of light hydrocarbons. Recent progress in refinery processes. 2. Sherwood P. W.), Petroleum, 1957, 20, № 5, 183—186 (англ.)

Кратко описываются свойства катализаторов (твердая H_3PO_4, Cu-фосфат, NiO (алюмосиликат, W-силикат и др.), применяемых для полимеризации низших олефинов, а также влияние на процесс различных факторов: объемной скорости, т-ры, состава реакционной смеси и т. д. Сообщение 1-е см. РЖХим, 1957, 58454. В. Щекин

19269. **О преимуществах катализатора с высоким содержанием окиси алюминия при каталитической переработке нефтяного сырья. Лопер** (Have you tried high — alumina catalyst? Loper B. H.), Oil and Gas J., 1955, 53, № 51, 115—116, 118 (англ.)

19270. **Влияние закоксовывания на эффективность катализатора крекинга. Уитакер, Кинзер** (Effect of residual coke on behavior of cracking catalyst. Whitaker A. C., Kinzer A. D.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 10, 2153—2157 (англ.)

19271. **Извлечение серы из газов нефтепереработки. Фелпс** (The sulfur plant... contributes to economy; public relations. Phelps J. M.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 21, 186—187 (англ.)

Выделение элементарной S из газов нефтепереработки на спец. установке позволяет повысить экономичность произ-ва на нефтезаводе, а также уменьшить загрязнение окружающей атмосферы вредными газами, содержащими значительное кол-во H_2S. Процесс

выделения S заключается в сжигании в токе воздуха в печах и дожигателях газов, богатых H_2S, в присутствии катализатора; идет р-ция: $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$, затем $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$. Образовавшаяся S собирается в конденсаторах и в жидком виде отводится в емкости. При переработке высокосернистых нефтей с содержанием общей $S > 5$ вес.% элементарная S выделяется в кол-ве 345 *т/сутки*. В. Зрелов

19272. Процесс каталитического крекинга разрешает проблему остатков. Дарт, Милс, Облад, Пиви (New catcracking process solves residuum problems. Dart J. C., Mills G. A., Oblad A. G., Peavy C. C.), Petrol Engr, 1955, 27, № 6, C43—C44, C47—C48 (англ.)

Описано применение в США непрерывного каталитич. крекинг-процесса Худрисид для превращения различных нефтяных остатков в высококачественные легкие дистилляты. Приведена схема и фотография действующей установки в Сарниа, Онтарио, Канаде. А. Кузьмина

19273. Полукоксование масляных кислых гудронов с целью использования их в качестве твердого топлива. Аликишибекова Т. М., Тр. Энерг. ин-та АН АзССР, 1954, 12, 86—106 (рез. азерб.)

19274. Коксование тяжелых нефтяных остатков в Калифорнии (США). Стамм (West coast's latest coking plant. Stumm Jerry), Petrol. Engr, 1955, 27, № 13, C6—C8 (англ.)

19275. Обезвоживание мазута. Ржавский Е. Л., Суходольский И. О., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 6, 8—9

На основе работ ГрозНИИ по мазутным зачисткам (обводненный, высоковязкий мазут), получающимся в больших кол-вах при перевозке высоковязкого мазута в нефтеналивных баржах, с подогревом на пунктах слива острым паром, Львовским филиалом Укрнефтепроекта выполнен проект дегидратационной установки с непрерывным термич. процессом, в котором возможно применять диэмульгаторы. Мазутные зачистки подогреваются в резервуарах до 70—80°, затем в теплообменниках до 110°, далее в трубчатых подогревателях до 160°, после чего поступают в дегидраторы, где при 160° и давл. 8 *атм* происходит отстой и разложение эмульсии на мазут и воду. Такая установка была пущена на астраханской нефтебазе Главнефтесбыта. За один цикл (без применения деэмульгаторов) содержание воды в мазуте снижается с 60 до 25—30%. А. Н.

19276. Крекинг технического парафина. Сообщение III. Потоловский Л. А., Спектор Г. С., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 7, 766—772

Сообщение II см. РЖХим, 1957, 58446.

19277. Усовершенствование системы охлаждения и конденсации паров окислительной битумной установки. Эрлих Б. М., Танаянц А. А., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 8, 6—7

Мероприятия по изменению и усовершенствованию системы охлаждения и конденсации паров на битумной установке грозненского нефтеперерабатывающего з-да позволили сократить технологич. потери в среднем на 350 *т* в месяц и снизить содержание углеводородов в воздухе до допустимой санитарной нормы. И. Руденская

19278. Гидрообессеривание нефтяного сырья на установках Shell Oil Co. Абботт, Лидхолм, Сарно (Shell upgrades stock by hydrodesulfurization. Abbott M. D., Liedholm G. E., Sarno D. H.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 11, 92—94 (англ.)

19279. Повышение эффективности работы экстракционных колонн. Хохряков П. А., Алфимова Е. А., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 5, 48—53

Сравнительная экстракционная эффективность колонн фенольной очистки масел рассматривается для нескольких практич. схем организации рефлюкса в нижней части колонн, на основании чего выбирается наиболее рациональная схема. Показано повышение производительности колонны при замене насадки из колец Рашига на смесители тарельчатого типа и дается метод расчета скоростей движения фаз рафината и экстракта через тарелки. А. Равикович

19280. Депарафинизация дизельных топлив и индустриальных масел кристаллическим карбамидом. Митрофанов М. Г., Левченко Е. С., Артемьева О. А., Новости нефт. техн., Нефтепереработка, 1957, № 8, 3—5

На грозненском нефтеперерабатывающем з-де дистилляты парафинистых нефтей: бугульминской, туркменской, жирновской, грозненской и карачухуро-сураханской смеси подвергали депарафинизации с целью проверки возможности получения из них зимнего дизельного топлива и легких индустриальных масел. Условия депарафинизации: расход на дистиллят (в %) карбамида 100, активатора (CH_3OH) 2, бензина на разбавление 100, бензина на промывку 140, продолжительность перемешивания 30 мин., т-ра обработки 20°. Депарафинированные дистилляты перечисленных пяти нефтей, выкипающие в пределах 200—375°, удовлетворяют по т-ре застывания требования ГОСТ 305-42 на зимнее дизельное топливо. Максим. выход этого топлива получен из карачухуро-сураханской нефтесмеси (40,4%), миним. из грозненской парафинистой (24%). Выход депарафинированного дистиллята трансформаторного масла, отобранного в пределах 325—400° из грозненской и туркменской нефтей, равен 14,2%. Наибольший выход 20,8% получен из карачухуро-сураханской нефтесмеси. При депарафинизации фракций, отобранных в пределах 350—400°, получены дистилляты веретенного масла 2. Выход этого дистиллята из жирновской нефти (12,1%) в 1,5 раза больше, чем из туркменской, и почти в 2 раза больше, чем из грозненской нефтесмеси. Из бугульминской нефти возможно получение только дистиллята веретенного масла 3, выход которого 5,5%. И. Руденская

19281. К вопросу исследования углеводородного состава парафинов, удаляемых при карбамидной депарафинизации дизельного топлива из ромашкинской нефти, методом инфракрасной спектроскопии. Мелик-Заде М. М., Исмайлов И. М., Субханвердиханова В. В. В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. I. Баку, 1957, 86—89

При исследовании расфракционированных под вакуумом парафиновых углеводородов, выделенных карбамидным методом из дизельного топлива, кипящего в пределах 218—360° и полученного из ромашкинской нефти, показано что полученные фракции по свойствам близки к *н*-парафиновым углеводородам; в частности, выделен цетан. Установлено, что ИК-спектры дизельного топлива до и после депарафинизации заметно разнятся между собой. Е. Покровская

19282. Применение этиловых эфиров хлоргидринов амиленов в смеси с дихлоридами для депарафинизации авиамасла. Селезнев А. К., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 965—966

Из пентанамиленовой фракции крекинга с т. кип. 30—40° обработкой конц. HCl удалены изоамилены и получена фракция (Ф), содержавшая 24% *н*-амиленов. Хлорированием Ф в смеси с C_2H_5OH и в присутствии KOH получен продукт, из которого выделена фракция (ФХ) с т. кип. 126—156°, содержащая 51,6% хлорэфиров и 48,4% дихлоридов. Рафинат авиамасла из карачухуро-сураханской нефти депарафинизиро-

ли ФХ при соотношении ФХ: рафинат 4 : 1 и т-ре —25°. Получено депарафинизированное масло с т. заст. —15,5, —16° и выходом 76,5, 75,8% против —18,5° и 73,6% для масла, депарафинизированного дихлорэтанбензолом. Автор считает возможным применение ФХ для депарафинизации авиамасла. А. Равикович

19283. **Нарушение процесса при депарафинизации минеральных масел растворителями по способу Барисол. Горак** (Zajímavá provozní porucha při odparafinování minerálních olejů pomocí rozpouštědel způsobem Barisol. Horák Otakar), Chem. průmysl, 1957, 7, № 6, 305—306 (чешск.)

При депарафинизации вязких минер. масел с помощью р-рителя (80% 1,2-дихлорэтана + 20% бензола) отмечен случай быстрого разогрева до 160° второй ступени компрессора, вызванного закупоркой выходных вентилей отложениями, содержащими NH_4Cl. Рассмотрены причины образования этих отложений и мероприятия по их устранению. К. З.

19284. **Непрерывная автоматическая регенерация адсорбентом энергетических масел. Мамет А. П., Хаймович А. И.**, Сб. статей по энергетике, М., Металлургиздат, 1957, 317—319

При регенерации турбинных и изоляционных масел (М) адсорбентами (А) наибольший эффект получают при постоянном подключении адсорберов и термосифонов к турбоагрегатам и трансформаторам. А предварительно отсеивают (сито 2—2,5 *мм*) и при содержании в нем влаги > 4% подсушивают. Адсорбер включают до маслоохладителя. Регенерацию проводят до значительного окисления М, поддерживая кислотное число М на возможно более низком уровне (0,03—0,05 *мг* КОН). А. Нагаткина

19285. **Очищенные церезины и вазелины из твердых отложений у нефтяных скважин Юймэн и из озокерита Цайдамского месторождения. Чэнь Шао-ли, Чжу Чунь-си, Чжоу Фэн-лянь** (自玉門油井井口沉積物及柴達木盆地天然地瀝青提取的提純地蠟及凡士林. 陳紹澧, 朱純熙, 周鳳蓮), 燃料學報, Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1956, 1, № 1, 55—58 (кит.)

19286. **Склеивающая способность битуминозных вяжущих. Ридель** (Das Klebevermögen bituminöser Bindemittel. Riedel W.), Bauplanung — Bautechnik, 1955, 9, № 6, Straßentechnik, 49—56 (нем.)

Исследованы механич. свойства смесей смол с битумами. Показано, что с увеличением содержания битума в смеси растяжимость сначала сильно падает, достигая минимума при 30—40% содержания битума, а затем начинает расти. Аналогичные результаты получены и при испытании образцов на сопротивление разрыву. Микроскопич. исследование смоло-битумных смесей показало, что неблагоприятные механич. свойства соответствуют негомог. смесям. А. Кузьмина

19287. **О лучшем использовании асфальтовых пород. Шаррен** (Vers une meilleure utilisation de nos roches asphaltiques. Charrin V.), Chaleur et ind., 1957, 38, № 383, 164—166 (франц.)

Залежи асфальтовых известняков, содержащих ~8—12% битуминозных материалов, расположенные во Франции в четырех географич. зонах, используются в настоящее время только для строительства шоссейных дорог. Предложено перерабатывать асфальтовые известняки для получения моторного горючего, подвергая породу дроблению и обработке в спец. печах, при которой 20—25% содержащегося в породе горючего сжигается, 60—70% извлекается, а ~ 10% остается в породе в виде углерода. Остаточный известняк применим для произ-ва цемента и строительства шоссейных дорог. Г. Марголина

19288. **О рациональной переработке нефтяных газов и легких бензиновых фракций. Уибер** (A time for decision. Weber George), Oil and Gas J., 1956, 54, № 50, 153—157 (англ.)

19289. **Сжиженный нефтяной газ.**— (L.P.G.の分離), 化學工業, Кагаку когё, 1956, 7, прилож. № 1, 114—119 (японск.)

Обзор. Рассмотрены масштабы произ-ва, методы получения из природного и попутного нефтяных газов, а также области применения сжиженного нефтяного газа. Библ. 10 назв. Ю. Ермаков

19290. **Природный газ нового месторождения на юго-западе Франции (месторождение ЛЯК) и возникшие в связи с его использованием новые технико-экономические проблемы. Джарратана** (Il gas di Lâcq e i relativi problemi tecnici economici. Giarratana Alfredo), Rivoluzione industr., 1957, 5, № 52, 51—55 (итал.)

19291. **Адсорбционная установка для извлечения газового бензина. Дау** (Adsorption. The process to watch. Dow W. M.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 141—145 (англ.)

Масляная абсорбция и глубокое охлаждение в настоящее время практически не оправдывают себя при переработке относительно малых кол-в газа 140 000—425 000 $м^3$ в сутки с низким содержанием газового бензина 8—25 $г/м^3$. Для переработки такого газа испытана адсорбционная установка с использованием стационарного слоя силикагеля или активированного угля, состоящая из двух адсорбционных башен, теплообменника, сборника продукта, газоподогревателя и циркуляционных газовых насосов. Десорбция производится горячим газом, а не водяным паром, как в обычных типах адсорбционных систем. Адсорберы работают периодически с продолжительностью цикла 30—60 мин. Рабочие т-ры и давления соответствуют условиям транспорта газа по газопроводам (27° и 84 *ат*). Управление пневматич., автоматизированное. Производительность установки 6,7 $м^3$ бензина в день при степени извлечения 85—95%. И. Большов

19292. **Хранение газа в США. Бизал** (Gas storage: big business, big future. Bizal Robert B.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 21, 88—92 (англ.)

Сообщается о широком развитии строительства подземных хранилищ природного газа в США, связанного с увеличением потребления газа, строительством новых газопроводов (в 1956 г. построено ~16 000 *км* газопровода) и необходимостью уравновешивать сезонные колебания потребления. Общая емкость подземных хранилищ природного газа в США достигает 57 000 *млн.* $м^3$, причем кол-во газа, которое может в них находиться, достаточно, чтобы удовлетворить спрос на газ в США в зимние месяцы в течение 72 дней. Приведен перечень подземных хранилищ в различных штатах США с указанием емкости и фирмы владельца. В. Кельцев

19293. **Использование истощенных газоносных пластов для хранения сжиженных газов. Гивенс** (Depleted sands make dual reservoir for L. P. G. product. Givens Homer C.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 73, 138, 147, 150 (англ.)

Сообщается об опыте хранения пропана и бутана раздельно в двух истощенных газоконденсатных песчаных пластах, расположенных один под другим на расстоянии 60 *м* (соответственно на глубине 1620 и 1680 *м*). Приведены данные по геологич. характеристике пластов, наземному оборудованию, режимным показателям процессов закачки и отбора сжиженных газов. Н. Кельцев

19294. **Технико-экономические расчеты сетей магистральных газопроводов. Андрио** (Le calcul économique des réseaux de transport de gaz par canalisations. Andriot J.), Ann. mines., 1957, mai, 273—276; juin, 353—367 (франц.; рез. англ., исп.)

В связи с намечаемым во Франции после открытия в юго-западном районе месторождения природного газа развитием транспорта природных газов на дальние расстояния выполнены технико-экономич. расчеты применительно к отдельным вариантам сооружения магистральных газопроводов. Приведены итоговые материалы по вариантам газопроводов без сооружения компрессорных станций на месторождении, но с рекомпрессией и без нее в промежуточных пунктах газопровода. К. З.

19295. Графический метод (диаграмма Дельбурга) определения горючих характеристик смешанных газов. Линден (Grafische methode voor het gebruik van het diagram van Delbourg voor de bepaling van de verbrandingseigenschappen van gasmengsels. Linden A. van der), Het gas, 1957, 77, № 6, 101—102, 104—106 (гол.; рез. франц.)

Поскольку имеющиеся диаграммы для определения основных горючих характеристик отдельных газов, в частности числа Воббе, не позволяют с необходимой точностью находить эти характеристики для газовых смесей, предложены совмещенные диаграммы, по которым быстро и достаточно точно определяют искомые величины, в том числе скорость воспламенения газовых смесей. К. З.

19296. Термическая деструкция углеводородов и их детонирующая способность в двигателях внутреннего сгорания. Гаврилов Б. Г., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 5, 763—767

Приводятся данные по т-рам начала распада (НР) и окислительной способности (ОС) нормальных (1) и изопарафиновых (2) углеводородов. Т-ру НР фиксировали по значению водородного числа продуктов (не менее 0,2). Окисление вели при 50° пропусканием O_2 в углеводород со скоростью 10 *мл/мин* при форсировании окисления ультрафиолетовым светом. Отмечено правильное уменьшение термич. устойчивости в гомологич. ряду 1 (C_5—C_9) углеводородов. 2 — более устойчивы, чем 1. Особенно термически устойчив 2,2,4-триметилпентан. Т-ры НР углеводородов хорошо согласуются с их октановыми числами. ОС 1 ниже, чем у 2. Аномально ведет себя 2,2,4-триметилпентан. На основании полученных данных автор дает схему возникновения детонации при сгорании топлив в двигателях с воспламенением от искры. Б. Энглин

19297. Перспективы повышения октановых чисел автобензинов. Бламберг (110 research octane by 1960? Blumberg S. P.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 20, 137—141 (англ.)

Быстрое развитие автомобильного двигателестроения потребует произ-ва к 1960 г. двух сортов автобензинов: с ОЧ 98—102,5 (по исследовательному методу) и с ОЧ 98—110,8; доля последнего бензина в общей выработке автобензинов составит 30—40%. Обсуждаются возможности произ-ва таких бензинов с помощью процессов прямой перегонки, каталитич. реформинга, изомеризации фракций C_5 и C_6, сернокислотного алкилирования фракций C_4 и C_5, экстракции ароматич. углеводородов из соответствующих фракций. Рассматривается качество бензинов, получаемых смешением получаемых при этом компонентов. И. Рожков

19298. Улучшение экономики при использовании моторных топлив. Мак-Брайан (D and RGW advances its economy fuels. McBrian Ray), Mod. Railroads, 1956, 11, № 7, 121—122, 124 (англ.)

При 100-час. испытаниях 43-сильного дизеля СМ, установленного на канатно-скребковом экскаваторе, показана возможность использования высокосернистых топлив, содержащих до 1,15—1,5% S при введении диспергирующей присадки. Микрофотографии, полученные на электронном микроскопе, показывают, что в высокосернистых топливах, содержащих диспергирующую присадку фирмы National Aluminate Corp. в кол-ве 0,005%, осадки имеют мелкодисперсный вид. Поэтому на цилиндрах двигателя практически не образуется отложений, а износ поршневых колец примерно в 3—4 раза меньше, чем при работе на высокосернистом топливе, без диспергирующей присадки. В. Зрелов

19299. Топлива для дизелей. Кунц (Pogonska goriva zu Dieslove motorje. Kunc Pavel), Prometni vest., 1957, 10, № 7, 142—143 (словенск.)

Приводятся основные характеристики дизельных топлив различного характера. М. Х.

19300. Получение дизельных топлив путем каталитического крекинга сланцевых дистиллятов. Вайленд (Catalytic cracking of oil shale coker distillates. Viland C. K.), Mines Mag., 1955, 45, № 10, 158—161 (англ.)

19301. Новые автомобильные бензины. Ирисов А., Автомоб. транспорт, 1957, № 4, 16—17

Приведены физ.-хим. свойства и эксплуатационные показатели новых бензинов А-66, АЗ-66, А-72, А-74 и А-76, выпускаемых нефтяной пром-стью в соответствии с ГОСТ 2084-56. Рассматриваются качеств. отличия выпускаемых бензинов от прежних сортов. Н. Кельдан

19302. Определение химического состава легких фракций газбензинов и масел по инфракрасным спектрам поглощения. Фиалковская (Визначення хімічного складу легких фракцій газбензинів та масел за інфрачервоними спектрами вбирання. Фіалковська О. В.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 2, 137—148 (укр.; рез. русск., англ.)

На спектрографе Перкин-Эльмер (модель 12-С) определен состав 9 фракций сланцевых газбензинов (ГБ) и масел (М). В ГБ 78—85° установлено присутствие бензола, тиофена, циклогексена. Исследованы также фракции ГБ и М, кипящие в пределах 109—115°, которые в основном содержат толуол и 2-метилтиофен; в них обнаружены также следы 3-метилтиофена и метилциклогексена. В состав фракций ГБ и М с т-рой кип. 135—140° входят 2,5-диметилтиофен, 2-этилтиофен и ксилол (главным образом *м*-ксилол). Фракции ГБ и М с т-рами кип. 154—164° содержат 2-метил-5-этилтиофен, 2-пропилтиофен и пропилбензол. Установлено, что по мере повышения т-ры кипения разных фракций в них последовательно появляются линии, соответствующие метильным, затем этильным группам, а во фракции с наиболее высокими т-рами кипения (154—164°) одновременно тем и другим группам как в ароматич., так и тиофеновых соединениях. Приведены спектры комбинационного рассеяния света чистых препаратов ароматич. и тиофеновых соединений исследованных фракций. Результаты спектрального анализа согласуются с полученными хим. методами, но являются более точными. Д. Васкевич

19303. Изменение процентного содержания выносителя в этилированных бензинах при длительном хранении в резервуарах. Минин М. М., Черепцов П. П., Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 4, 157—160

Приведены данные о потерях бромистого этила (I) в этилированных бензинах в результате их длительного хранения. Содержание I определялось отщеплением Br щелочью с последующим титрованием его $AgNO_3$. Показано, что в течение 14—24 месяцев хранения авиабензины за счет испарения теряют 4,5—9% I из состава этиловой жидкости. Авиабензины, закладываемые на длительное хранение, по выносителю обычно имеют запас качества 10—15%, что позволяет хранить их 2—3 года. И. Руденская

19304. О помутнении алкилбензола. Беринг А. Л., Власова Е. М., Новости нефт. техн. нефтепереработка, 1957, № 8, 10—11

Показано, что причиной образования мути и хлопьев в алкилбензоле при определении т-ры кристаллизации является влага, попадающая в него при промывке водой в процессе произ-ва и из воздуха при хранении в резервуаре. Наличие небольшого кол-ва влаги в алкилбензоле не является браковочным признаком, так как алкилбензол, представляющий собой компонент авиационного бензина, в смеси с бензином не вызывает образования мути и кристаллов при определении т-ры кристаллизации. И. Руденская

19305. Присадки к остаточным топливам. Скотт (Fuel-oil additives: fact and fiction. Scott James F.), Marine Engng and Log, 1957, 62, № 8, 75-77 (англ.)

Применение остаточных топлив (напр., «Бункер С»), содержащих вредные примеси S и V, приводит к осадкообразованию, в результате чего имеют место забивка фильтров, закоксовывание линий, неполное сгорание топлива. Проведенные в Италии эксплуатационные испытания остаточного топлива в течение 1060 час. на 4-цилиндровом, 4-тактном двигателе для морских судов показали эффективность спец. присадок («Перолин» и две другие присадки), устраняющих или предупреждающих указанные недостатки. Г. Марголина

19306. Исследования распыления топлива при впрыске. Гуджер (Fuel spray investigations at Granfield. Goodger E. M.), Petroleum, 1956, 19, № 11, 387—392 (англ.)

Приводится краткое описание аппаратуры и методов исследования распыления топлива форсунками в двигателях внутреннего сгорания, газотурбинных реактивных двигателях. Цель исследования: определение угла конуса распыления, размера капелек топлива, начального давления впрыска, изменения кол-ва впрыскиваемого топлива и давления впрыска по времени, влияния колебаний давления впрыска на работу форсунки, миним. давления впрыска топлива, при котором обеспечивается воспламенение топлива, и других показателей, характеризующих протекание процесса сгорания топливо-воздушной смеси в двигателях. А. В.

19307. Быстрые газовые реакции в пламенах и ударных волнах. Йост (Schnelle Gasreaktionen in Flammen und Stoßwellen. Jost W.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, 28, № 11, 708—712 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены результаты исследований очень быстрых р-ций в смесях газообразных углеводородов с воздухом, имеющих место при сгорании в различных условиях в двигателях Отто и в других случаях. М. Робин

19308. Горение. Фридман, Гровер (Combustion. Friedman Raymond, Grover John H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1470—1477 (англ.)

Обзор исследований в области горения за последние годы (теория ламинарного распространения пламени, скорость горения и техника измерений, структура ламинарного пламени, пределы воспламеняемости, измерение т-ры пламени и т. д.). Библ. 248 назв. А. Н.

19309. Мгновенное измерение температур светящегося пламени. Монно (Contribution à la mesure instantanée des températures des flammes éclairantes. Monnot G.), Rev. Inst. franc. pétrole, 1954, 9, № 12, 740—763 (франц.)

Процесс горения газойля в дизельмоторе изучался с помощью двухцветного пирометра. Сконструированный автором пирометр включает 2 фотоэлемента, которые освещаются пламенем горения через красный и зеленый светофильтры. Измерение интенсивности облучения каждого из фотоэлементов и их отношений позволяет следить за изменением т-ры пламени на различных стадиях цикла сгорания. Результаты наблюдений хорошо согласуются с данными других авторов. Найдено, что на протяжении всего цикла горения тепловое равновесие, несмотря на турбулентность потоков, не имеет места, за исключением случая, когда состав горючей смеси приближается к стехиометрич. соотношениям. Найдено, что начальная т-ра горения не зависит от следующих переменных: состав топливо-воздушной смеси, давление наддува, угол опережения впрыска топлива. Показано, что в теплообмене между газами и стенками камеры сгорания излучение имеет второстепенное значение. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 53962. Е. Соколова

19310. Вязкостно-температурная зависимость для смазочных масел. Эллис (The viscosity/temperature relationship of lubricating oils. Ellis E. G.), Petroleum, 1957, 20, № 8, 294—298 (англ.)

Рассматриваются существующие методы выражения зависимости между вязкостью масел и т-рой, новые индексы вязкости и т. д. Отмечается, что имеющиеся методы не позволяют правильно вычислять практич. важных значений вязкости при очень низких и очень высоких т-рах, для чего требуются более совершенные методы. А. Равикович

19311. Зависимость между пусковыми свойствами при низких температурах и вязкостью всесезонных моторных масел. Малон, Селби (The relationship of low temperature cranking resistance to viscosity characteristics of multi-grade engine oils. Malone G. K., Selby T. W.), SAE Annual Meet., Preprints, 1956, № 646, 7 pp., ill.; SAE Trans., 1956, 64, 602—607, Discuss., 621—624 (англ.)

Поведение загущенных масел в двигателе при низких т-рах нередко отличается от поведения соответствующих сортов незагущенных масел, так загущенное масло марки 10 W оказывается равноценным незагущенному маслу 20 W, которое при низких т-рах обладает большей вязкостью. Классификацию моторных масел по вязкости целесообразно основывать на определении последней при низких т-рах, в условиях, воспроизводящих скорость сдвига, присущую основным движущимся деталям двигателя. Применение номограммы Вальтера для определения вязкости загущенных масел при —18° экстраполированием значений вязкости тех же масел при 38 и 99° приводит к получению заниженных данных. Для определения вязкости при низких т-рах применен вискозиметр, сконструированный фирмой General Motors Co., обеспечивающий получение данных, более точно характеризующих поведение загущенных масел в двигателе в этих условиях, чем номограмма Вальтера, капиллярный вискозиметр Фенске-Оствальда и ротационный вискозиметр Брукфильда. А. Виппер

19312. Изучение смазочных масел с детергентными присадками. Валент (Contribuţii la studiul uleiurilor detergente. Valent Robert), Petrol şi gaze, 1957, 8, № 4, 204—208 (рум.; рез. русск., нем.)

Сообщаются результаты стендовых испытаний двигателей на маслах, содержащих присадки: Са-сульфонат, Са-нафтенат, Ва-алкилфенолятсульфид и Ва-нафтенат. Детергентная способность масла с присадкой увеличивалась с повышением эквивалентной конц-ии катиона присадки. А. Равикович

19313. Добавки к смазочным маслам на основе димеркаптотиадиазола. Филдс (Preparation of lubricating oil additives from dimercaptothiadiazole. Fields Ellis K.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1361—1364 (англ.)

Некоторые производные димеркаптотиадиазола (I) при добавке к смазочным маслам в конц-иях 0,1—0,2% показывают высокую эффективность как ингибиторы коррозии Ag (в подшипниках), в частности, S-соединениями. Таковы тиоэфиры, аминосоли, сложные эфи-

ры, тиоацетали, полисульфиды, примеры синтеза которых приведены. Наиболее эффективны *бис*-дисульфиды I (напр., *бис-трет*-додецилдисульфид). Приводится таблица сравнительной активности 15 синтезированных производных. I. А. Некрасов

19314. Изоляционные масла, парафины, церезины и воски. Дрысь, Сицинский (Oleje i woski izolacyjne. Dryś Bolesław, Siciński Zbigniew), Przegl. elektrotechn., 1955, 31, № 10—11, 615—619 (польск.)

19315. Силы взаимодействия между частицами, обусловливающие структуру консистентной смазки. Волд (Forces responsible for lubricating grease structure. Vold Marjorie J.), NLGI Spokesman, 1955, 19, № 1, 24, 27, 30—31 (англ.)

Представление о строении и расположении частиц мыльного загустителя в консистентных смазках и о силах взаимодействия между ними, определяющих механич. устойчивость смазок. Д. Цикарев

19316. Химически и термически стойкая фтороуглеродная смазка KEL-F № 90. Сефл, Уэст, Хонн (KEL-F No. 90 grease a chemically and thermally stable florocarbon lubricant. Seffl R. J., West F. W., Honn F. J.), NLGI Spokesman, 1957, 21, № 3, 22—25 (англ.)

Смазка KEL-F № 90 (С) строения $Cl-(CF_2CFCl)x-Cl$ обладает хорошими механич. и физ.-хим. свойствами. С содержит неорганич. загуститель (не мыло), имеет т-ру каплепадения 265°. При комнатной т-ре выделения масла не происходит и при долгом стоянии при 100° через 120 час. выделяется 2,2, а при 149° — 7,9% масла. С достаточно текуча; рекомендуемый рабочий температурный интервал от —32 до +120°. При более высоких т-рах (~230°), срок службы С сокращается вследствие испаряемости масла. При 25° упругость паров С $< 10^{-3}$ *мм* рт. ст., а при 100° испаряется за 125 час. только 2,2% масла. Обладает хорошими смазывающими свойствами; добавка С улучшает качество силиконовой смазки с графитовым наполнителем, с которой смешивается в любых соотношениях. С стойка по отношению к к-там, щелочам и окислителям, полностью вымывается органич. р-рителями. Стойка по отношению к воде, не корродирует металлы, недопустима только при смазке поверхности Al—Al при большом срезывающем усилии, так как верхний слой окиси Al снимается, а образующийся галогенид Al, при повышенной т-ре катализирует распад С. С можно применять для смазки стеклянных стыков и кранов в лаборатории при работе с к-тами, щелочами, окислителями и галоидами и на произ-ве для подшипников, валов насосов и мешалок, стержней вентилей и т. п. М. Пасманик

19317. Исследование осадкообразования в автодвигателях. Уиллис, Баллард (Control of low-temperature sludge in passenger-car engines. Willis R. L., Ballard E. C.), SAE Trans., 1955, 63, 777—785 (англ.)

Образование осадков и отложений в смазочных маслах при средних и сравнительно низких т-рах в условиях эксплуатации двигателей пассажирских автомобилей может быть практически исключено путем добавления к маслу детергентов нового типа, являющихся азотсодержащими полимерами. На основе стендовых испытаний на двигателях и полученных электронных микрофотографий показана способность беззольной добавки «С» — сополимера лаурилметакрилата с диэтиламиноэтилметакрилатом сильно диспергировать образующиеся осадки и предупреждать агломерацию продуктов окисления масла как в отсутствие влаги, так и в присутствии ее. Это способствует снижению износа автодвигателей. С. Энгель

19318. Смазочные масла и присадки для автомобильных пусковых механизмов. Мокси (Comment attention to stop-and-go driving needs. Moxey J. G.), SAE Trans., 1955, 63, 785 (англ.)

Выступления авторов дискуссии по докладу Уиллиса и Балларда (см. предыдущ. реф.). В. Белобородов

19319. Подтверждение данных, полученных с беззольным детергентом «С». Поттер (Corroborative findings with ashless detergent C. Potter R. L.), SAE Trans., 1955, 63, 785—786 (англ.)

Изложены результаты опытов по применению не содержащего золы детергента для предотвращения осадкообразования в смазочных маслах, применяемых в автодвигателях. Установлено, что указанные детергенты не подвергаются действию влаги в условиях сравнительно низких т-р при эксплуатации двигателей на пассажирских автомобилях. С. Энгель

19320. Автоматизированное непрерывное смешение топливных компонентов. Уимпресс (Gasoline, fuel blending.... A continuous, largely automatic process. Wimpress R. N.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 2[illegible], 187—189 (англ.)

Приводятся описание и схемы трех систем смешения: семи компонентов бензина производительностью 1600 *м³/час*, пяти компонентов котельного топлива такой же производительности и трех компонентов керосина, дизельных и реактивных топлив производительностью 640 *м³/час*. В каждой системе предусматривается добавка этиловой жидкости, красителей, ингибиторов и других реагентов. Имеется устройство для автоматич. выключения смесительной системы после отпуска заданного кол-ва продукта, который направляется в емкость или под налив танкера. С. Розенов

19321. О применении новых методов структурно-группового анализа к румынским нефтям. Крянгэ, Думитреску, Някшу, Рэдулеску, Фуртунеску (Asupra aplicării metodelor noi de analiză pe grupe structurale la ţiţeiuri romîneşti. Creangă C., Dumitrescu F., Neacşu P., Rădulescu G., Furtunescu D.), Lucrările inst. petrol. şi gaze Bucureşti, 1957, 2, № 2, 79—104 (рум.; рез. русск., англ.)

Для 98 средних и тяжелых фракций румынских нефтей разных типов, от парафинистых до нафтеново-ароматическо-асфальтовых, производился кольцевой анализ по методам Ватермана, «*n — d — м*», «*n — d — PA*» (PA — анилиновая точка) и «V_k — *n — d*» (V_k — кинематич. вязкость). Фракции 200—250° и 250—300° не очищали, фракции с более высокой т-рой кипения очищали H_2SO_4 или селективными р-рителями, или отбеливающей землей. Методы «*n — d — M*» (принятый за основной) и «*V — n — d*» дали хорошо совпадающие результаты, от которых значительно отклонялись результаты двух других методов. А. Равикович

19322. Определение кривых ОИ, ИТК и СТАС для нефтепродуктов из румынских нефтей и соотношение между этими кривыми. Цунеску, Негоеску (Trasarea de curbe VE, PRF şi STAS pentru produse petroliere obţinute din ţiţeiuri romîneşti. Corelaţie dintre aceste curbe. Tunescu R. C., Negoescu G.), Lucrările inst. petrol. şi gaze Bucureşti, 1957, 2, № 2, 125—147 (рум.; рез. русск., англ.)

Указанные кривые определялись для трех нефтей — парафинового, смешанного и асфальтового оснований — и для 10 бензинов и моторных топлив из этих нефтей. Кривые ОИ также рассчитывались четырьмя методами по дистилляционным кривым ИТК и СТАС (стандартная перегонка по ASTM). Хорошее совпадение вычисленных кривых ОИ с эксперим. показали методы Пирумова, Обрядчикова и Едмистера. Авторы выявили, что все литературные методы расчета ОИ

базируются на 50%-ной точке и наклоне дистилляционной кривой, и попытались это объяснить.
А. Равикович

19323. Определение числа омыления нефтепродуктов и содержание свободных жиров в консистентных смазках. Ошер Р. Н., Зайцева Л. Д., Тр. всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидкого топлива, 1957, № 6, 185—188

Разработан унифицированный метод определения числа омыления (ЧО) и содержания свободных жиров в консистентных смазках. Продукт растворяют в неэтилированном бензине, выкипающем до 180° и содержащем S $\leqslant$ 0,05% в кол-ве 1—2 *г* для масел с ЧО $>$ 15 *мг* KOH и 5—10 *г* при более низком ЧО и для консистентных смазок; омыление производят при кипячении 1,5—2 час. 0,5 н. спирт. р-ром KOH. Содержание свободных жиров рассчитывают по ЧО. Сходимость параллельных определений хорошая. При анализе по предлагаемому методу и по более сложному методу Ростовского нефтемаслозавода образцов консистентных смазок, содержащих 10—20% растительного масла, и жировых солидолов найдено расхождение, которое составило $\sim$ 0.4%. Е. Покровская

19324. Определение олефинов в некоторых промышленных газах. Таневский (Oznaczenie olefinów w niektórych gazach przemysłowych. Taniewski Marian), Chemik, 1957, 10, № 7-8, 242—243 (польск.)

Приведены опыты по применению р-ра $HgSO_4$ в серной к-те для поглощения этилена, пропилена и бутиленов при анализах промышленных газов: синтез-газов для получения углеводородов по Фишеру-Тропшу, газов каталитич. и некаталитич. крекинга. Отмечается, что этот реагент поглощает быстро, необратимо и количественно перечисленные олефины, не абсорбируя алканов. К. З.

19325. Оценка результатов исследований износа на четырехшариковом приборе с помощью интерференционного микроскопа. Детерман (Auswertung von Verschleißuntersuchungen mit dem Vierkugel — Apparat mit Hilfe des Interferenzmikroskopes. Determann Hermann), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 5, 303—305 (нем.)

Приводятся микрофотографии полусфер износа на четырехшариковой машине (испытание масел), полученные с помощью интерференционного микроскопа, применение которого позволяет измерять не только диаметр, но и объем полусферы. Рекомендуются два метода исследования полусфер износа шарика.
Б. Энглин

19326. Экспресс-метод контроля содержания влаги в высоковязких топочных мазутах. Коробцов И. М., Гинзбург С. А., Научн. тр. Одесск. ин-т инж. морск. флота, 1957, вып. 13, 252—265

Описан прибор и метод быстрого определения влаги в мазуте, основанный на измерении диэлектрич. коэф. (ДК). Показано, что в пределах изменения уд. веса мазутов от 0,96 до 1,037 в диапазоне влагосодержания от 0 до 20% (по весу) изменение ДК по влажности близки к закону прямой. С увеличением влагосодержания ДК линейно растет. При изменении влажности на 1% ДК меняется на 2,5—3%. Описанный прибор позволит расширить пределы замеряемых влагосодержаний за 20%. Точность показаний прибора в пределах влагосодержаний $>$ 4—5% выше точности дистилляционного метода. И. Руденская

19327. К вопросу о выборе вискозиметра для анализа высоковязких крекинг-остатков. Геллер З. И., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 7, 65—68

При определении вязкости крекинг-остатков в вискозиметрах различной конструкции показано, что для этой цели целесообразно применять при т-рах $\geqslant$ 35° шариковый вискозиметр с наклонной трубкой типа Хепплера; погрешность определения не выше ±0,5%. Для более низких т-р рекомендуется ротационный вискозиметр типа РВ-7 конструкции Воларовича, дающий максим. погрешность ±10%. Е. Покровская

19328. Экстрагирование связующих из битуминозных покрытий и асфальтов. Дерунгс, Родель (Extraction du liant de revêtements bitumineux et matériaux asphaltiques. Méthodes d'essai du Laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux de Zurich. Derungs L., Rodel W.), Rev. gén. routes et aérodr., 1955, 25, № 287, 109—111 (франц.)

Федеральная лаборатория в Цюрихе разработала центрифугу для экстрагирования связующего. Экстрагирование проводят в атмосфере CO_2 для предотвращения окисления связующего. Переносная установка с центрифугой, делающей 9000 об/мин, весит 150 *кг*. Аппарат позволяет обрабатывать пробу 300—400 *г* за 15—20 мин., производительность 10—15 проб в день.
В. Загребельная

19329 К. Нагары, лаковые отложения и осадки в автомобильных двигателях. Папок К. К., Виппер А. Б. М., Машгиз, 1956, 156 стр., илл., 6 р. 40 к.

Обобщены отечественные и зарубежные литературные материалы, а также результаты исследований авторов в области углеродистых отложений (нагаров, лаков и осадков), образующихся в двигателях внутреннего сгорания. Приведены данные по составу и свойствам этих отложений, рассмотрено влияние различных факторов (конструкции двигателя, условий его эксплуатации, качества топлива, качества масла и др.) на образование отложений. Показана роль последних в неполадках, возникающих при эксплуатации двигателей: пригорание поршневых колец, детонацию, самовоспламенение рабочей смеси, падение мощности, нарушение работы свечей и клапанов, забивку маслопроводов и др. Даны рекомендации по предупреждению образования углеродистых отложений в двигателях, а также описаны лабор. и моторные методы оценки склонности масел и топлив к образованию отложений. А. Виппер

19330 К. Влияние топлив и масел на образование отложений в двигателях. Сб. статей. Центр. н.-и. ин-т техн. информ. и экон. нефт. пром-сти, М., 1956, 53 стр., илл., 1 р. 40 к.

Рассматривается влияние различных факторов на нагарообразующую способность топлива, приводится описание метода оценки нагарообразующей способности керосинов и дизельных топлив на одноцилиндровой установке ИТ 9-3 (метод ПЗИ), а также обсуждаются результаты испытаний топлив по этому методу. Рассматривается влияние интенсивности прокачивания масла через систему смазки двигателя на загрязнение поршня лаковыми отложениями, приводятся результаты исследования моющих присадок АзНИИ-ЦИАТИМ-1, ЦИАТИМ-339 и ЗИТ-1 на лакообразование, высказаны соображения о механизме образования лака при окислении масла в тонком слое, а также описан способ колич. оценки лаковых отложений на боковой поверхности поршня. Приведены данные сравнительной оценки противоокислительных свойств и склонности к лакообразованию масел с импортными противоокислительными, моющими и вязкостными присадками. А. Виппер

19331 П. Процесс превращения нефти в более ценные углеводороды (Procédé de conversion de pétrole brut en hydrocarbures de plus grande valeur) [Universal Oil Products Co.]. Франц. пат. 1117735, 25.05.56

Для превращения сырой нефти в более ценные углеводороды применяют следующие процессы, выполняемые раздельно или в сочетании: сырье перегоняют, отделяя бензин с пределами кипения 66—204°, керосин

и остаток; бензин и керосин частично реформируют в условиях получения H_2. Остаток (или часть его) деасфальтируют пропаном и подвергают гидрокрекингу в присутствии H_2 и катализатора, состоящего из 0,5—15 вес.% Ni на Al_2O_3-SiO_2; полученный бензин хотя бы частично подвергают реформингу. Бензин, выделенный при перегонке из нефти, смешивают с бензином, полученным при гидрокрекинге, и с H_2, и смесь подвергают каталитич. реформингу при 400—540°, давл. 3,4—70 *ат* в присутствии катализатора — Pt (0,05—1,5%) на Al_2O_3; катализатор может содержать 0,1—2 вес.% фтористых или 0,1—4 вес.% хлористых соединений. Г. Марголина

19332 П. Процесс конверсии углеводородов. Пейн (Hydrocarbon conversion process. Payne Grady L.), [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2748055, 29.05.56

Комбинируется очистка масел (М) избирательным р-рителем (Р) и подготовка сырья для каталитич. крекинга экстракцией из него ароматич. углеводородов. М с пределами кипения 218—538° и вязкостью 2,5—43,0 *сст* при 100° обрабатывают Р, имеющим бо́льшую избирательность по отношению к ароматич. углеводородам, чем к парафиновым (напр., фурфурол, фенол, β-β′-дихлорэтиловый эфир, анилин, нитробензол, SO_2, крезол и другие). Селективность Р можно менять добавкой воды, спирта, гликоля и проч. После экстракции рафинат отделяют от экстракта. Экстрактом обрабатывают крекинг-сырье, содержащее ~ 25% ароматич. углеводородов с вязкостью 2,5—43,0 *сст* при 50° и выкипающее в пределах 177—538°. Полученные на ступени экстракции крекинг-сырья рафинат и экстракт разделяют и от них отгоняют Р, так же как и от рафината, полученного при очистке М. Р вновь поступает на ступень экстракции М. Рафинат из крекинг-сырья после отгонки Р подвергают каталитич. крекингу. Получают газ, бензин и фракцию, кипящую выше бензина, которую вновь направляют на ступень экстракции. М с уд. в. 0,825—1,0 экстрагировали при 27—149° и объемном отношении Р : М, равном 0,5—10,0. Экстракция крекинг-сырья велась при 16—93° и объемном отношении экстракта, содержащего 70—90% фурфурола, к крекинг-сырью 0,1—10,0. Ю. Коган

19333 П. Процесс конверсии углеводородов и аппаратура. Хикс (Hydrocarbon conversion process and apparatus therefor. Hicks John S.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2748060, 29.05.56

Система для конверсии углеводородов, пригодная для ряда каталитич. процессов, представляет собой реактор и регенератор, между которыми циркулирует гранулированный контактный материал (КМ). Реактор — цилиндрич. вертикальная емкость, где зона р-ции (ЗР) ограничена цилиндрич. стенкой, причем между стенкой ЗР и внешней стенкой емкости образуется кольцевое пространство (КП). ЗР и КП сверху и снизу закрыты горизонтальными перегородками. Ввод и вывод КМ осуществляется соответственно сверху и снизу так, что большая часть КМ идет через ЗР. Меньшая часть (1—10%) проходит через КП, обеспечивая хорошую теплоизоляцию ЗР. Сырье вводят внутрь ЗР над слоем КМ, а пары продуктов р-ции удаляют внизу в зоне отделения паров от КМ. Внизу потоки КМ из ЗР и КП объединяются. Для предотвращения прорыва паров в КП на уплотнение подают газ, причем во избежание увеличения коэф. теплопередачи кол-во подаваемого газа невелико. В случае реформинга базового бензина поток горячего гранулированного катализатора (К) перед поступлением в ЗР охлаждают до 149—343°, а сырье подают в ЗР с более высокой т-рой. Давление в реакторе несколько выше атмосферного. Отработанный К подают в верхнюю часть регенератора, который по конструкции аналогичен реактору. Большую часть К направляют через зону горения (ЗГ), расположенную в центре регенератора, аналогично ЗР. Через ЗГ пропускают газ, поддерживающий горение отложений на К. Продукты горения выводят из регенератора. Часть К, идущая по КП, защищает наружную стенку регенератора от действия высокой т-ры, развивающейся в ЗГ. В КП на уплотнение подают инертный газ, который исключает проникание туда газа, поддерживающего горение, чем предотвращается горение в КП. К в ЗГ нагревается до 482—760°. Для регулирования т-ры внутри регенератора расположены охлаждающие змеевики. Ю. Коган

19334 П. Аппарат для конверсии жидких углеводородов. Лунц (Apparatus for the conversion of liquid hydrocarbons. Luntz David M.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2745723, 15.05.56

Конверсия углеводородного сырья (УС), напр. каталитич. крекинг, осуществляется контактированием УС в вертикальноудлиненном реакторе (Р) с компактным слоем гранулир. материала (ГМ), напр. таблетир. активир. глины размером 2—4 *мм*. Р имеет внутри дырчатую перегородку (П) с трубками (Т), укрепленными вокруг дыр и направленными от П вниз. Поток горячего ГМ через ввод вверху Р поступает в распределительное устройство (РУ), откуда идет на П, образуя на ней слой (С1), проходит через Т (нижние концы примерно на одном уровне) и образует в нижней половине Р второй слой (С2), верх которого находится на уровне нижних концов Т. Т расположены и наклонены так, что проходящий через них ГМ распределяется сверху С2 равномерно по сечению Р. ГМ выводится из Р снизу при помощи приспособления, поддерживающего достаточную толщину С2. Под РУ и выше С1 установлено сопло, через которое распыливается поступающее в Р жидкое УС, конусом распыления вниз (сопло не соприкасается с ГМ). Выше С1 имеется ввод в Р для парообразного УС. Через П проходит труба (или трубы) для направления паров УС, поступивших в Р и испарившихся в С1 из жидкого УС, в С2 труба начинается выше С1 и внизу соединяется с полой внутри балкой, находящейся в С2 (значительно ниже его верха), от которой поперечно отходят сообщающиеся с ее полостью каналы, имеющие отверстия для распределения паров УС по сечению Р. Указанный путь паров УС в С2 имеет меньшее сопротивление, чем путь через С1 и Т, благодаря соответствующему размеру и кол-ву Т. Возможна и другая конструкция устройства для распределения паров УС в С2. Пары продуктов конверсии выводятся из Р на уровне ниже П и выше нижних концов Т. РУ может состоять из конуса (К) с вершиной вверху, сопло находится под основанием К и на одной вертикальной линии с его вершиной, над К находится мелкий лоток с центральным отверстием примерно над вершиной К, ГМ из ввода в Р падает на лоток и поступает через его края и центральное отверстие на К, вокруг К установлен цилиндрич. кожух так, что между ним и основанием К имеется кольцевой проход для ГМ, благодаря чему ГМ поступает на С1 в виде круговой завесы вокруг сопла. А. Равикович

19335 П. Комбинированный крекинг-процесс. Алозери, Гивен (Combination cracking process. Alozery Njcolas J. G., Given William P.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2745794, 15.05.56

Процесс переработки сырой нефти для получения максим. выхода светлых прямогонных продуктов, крекинг-бензина и кокса состоит из следующих ступеней: непрерывное введение сырой нефти в зону перегонки (ЗП) и разделение на фракцию с пределами кипения 205—480°, фракцию тяжелого газойля (ТГ) с началом кипения 150—370° и концом кипения 315—595° и фракции с более низкими пределами кипения. Отвод ТГ из

ЗП под давлением 0—3,5 *ати* при 260—425° и контактирование хотя бы части ТГ с тонко измельченным твердым или псевдоожиженным катализатором при т-рах и давлениях крекинга без понижения т-ры ТГ < 230° и давления < 0,7 *ати*, для каталитич. крекинга. Удаление выходящего со стадии каталитич. крекинга потока при 455—540° и давл. 0,3—3,5 *ати* и ввод его в вертикально удлиненную зону фракционирования (ЗФ), работающую при 32—93° вверху и 315—480° внизу, под давл. 0—3,5 *ати*, без понижения т-ры потока перед вводом < 315°. Удаление легкой фракции с концом кипения 120—230° из верхней части ЗФ, охлаждение ее до т-ры ⩽ 49—93°, для частичной конденсации ~ 40 вес.% потока, компромирование несконденсировавшейся части до промежуточного давл. ⩾ 1,7 *ати*, сжатие сконденсировавшейся части до ⩾ 8,7 *ати*. Удаление отбензиненной нефти из ЗП, нагревание ее до 410—540° и коксование ее на установке коксования для получения кокса и паров углеводородов с концом кипения 315—595°. Отвод этих паров в вертикально удлиненную комбинированную фракционирующую зону (КФЗ) без понижения их т-ры перед вводом < 415° и давл. 1 *ати* и фракционирование под давл. 1—24,5 *ати* для получения нескольких фракций, включая фракцию легкого газойля для термич. крекинга с началом кипения 93—260° и концом кипения 290—400°. Удаление этой фракции легкого газойля из КФЗ при 260—425° и давл. 1—24,5 *ати*. Термич. крекинг при конечных т-рах 480—595°, охлаждение этого потока до 345—455° и введение жидкого потока в КФЗ. Удаление ТГ с началом кипения 230—345° и концом кипения 370—540° из КФЗ и рециркуляция его для последующего коксования на ступени коксования. Удаление фракции, состоящей в основном из бензина, из верхней части КФЗ, охлаждение до 27—93° для частичной конденсации в нестабилизированный бензин. Соединение несконденсировавшейся части этой фракции с компримированной несконденсированной частью потока каталитич. крекинга и компримирование смеси под давл. 8,7—24,5 *ати*. Соединение этой смеси со сконденсированным потоком каталитич. крекинга при давл. 8,7—24,5 *ати* и т-ре 27—93° для получения богатого газа высокого давления и жидкого дистиллята, состоящего в основном из нестабилизированного бензина с концом кипения 120—230°. Получение потока тощего легкого газойля частичным выведением фракций с началом кипения 150—260° и концом кипения 315—400° по крайней мере из одного потока фракционирующих зон, контактирование противотоком богатого газа высокого давления с потоком тощего легкого газайля для абсорбции более тяжелых углеводородов из богатого газа и получения тощего газа и богатого газойля. Возврат богатого газойля в один из потоков фракционирующих зон.

Г. Марголина

19336 П. Реформинг без рециркуляции водорода. Пасик (Reforming without recycle hydrogen. Pasik Leonard F.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2765264, 2.10.56

Сырье — дистиллат, кипящий в пределах т-ры кипения бензина и содержащий нафтеновые и парафиновые углеводороды, подвергают вначале каталитич. ароматизации в предназначенном для этого реакторе (АР), причем образуется H_2-содержащий газ (Г) и ароматизированный бензин. Последний делят на несколько потоков (П), каждый из которых подвергают реформингу в отдельном реакторе (Р) в присутствии катализатора (К). Каждый из Р работает на независимом режиме. Г после АР проходит в смеси с одним из П через 1-й Р, продукты после которого разделяют на бензин реформинга (БР) и Г, последний в смеси со 2-м П проходит через 2-й Р, продукты после которого разделяют на БР и Г и т. д. БР после всех Р объединяют. В Р можно держать более жесткий режим, чем в АР. Г перед каждым Р можно подогревать. В АР можно иметь К из Pt на Al_2O_3 или Pt на Al_2O_3 + галоид, в Р — из Pt на Al_2O_3 + галоид, причем содержание галоида в К для Р обычно больше, чем в К для АР.

А. Равикович

19337 П. Процесс и аппарат для гидроформинга. Друс (Hydroforming process and apparatus. Drews William P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2765261, 2.10.56

Реформинг или гидроформинг углеводородов осуществляется контактированием их в реакторе (Р) с плотным слоем (ПС) псевдоожиженного катализатора (К). Поток К непрерывно выводится из ПС в отдельный регенератор, где выжигается от углеродистых отложений, после чего поток регенерированного К поступает в среднюю часть вертикальной подготовительной емкости (ПЕ), расположенной внутри ПС, где обеспечивается теплообмен между стенками ПЕ и ПС. В низ ПЕ вводится H_2-содержащий газ, который контактируется со слоем регенерированного К, восстанавливая высшие окислы К в низшие, каталитически более активные. Отработанный газ сверху ПЕ переходит в Р, выше ПС, где смешивается с парами продуктов р-ции. В ПЕ, преимущественно в его верхнюю и среднюю части, также поступает поток К из ПС, напр., через отверстия в стенке ПЕ, который смешивается там с регенерированным К и охлаждает его, смесь обоих потоков К опускается вниз ПЕ противоточно потоку H_2-содержащего газа и проходит в ПС через нижние отверстия в стенке ПЕ. Для обеспечения указанного направления потока К из ПС в ПЕ и из ПЕ в ПС можно установить плотность слоя К в ПЕ, при помощи вводимого вниз газа, выше, чем в ПС. Благодаря работе ПЕ значительная часть избыточного тепла регенерированного К и тепло восстановления К в ПЕ передаются для подогрева ПС и одновременно предотвращается перегрев К при его восстановлении.

А. Равикович

19338 П. Процесс и аппарат для гидроформинга. Йодер (Hydroforming process and apparatus. Yoder Richard J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2765260, 2.10.56

Реформинг или гидроформинг углеводородов осуществляют контактированием их в вертикально удлиненном реакторе (Р) с плотным слоем (ПС) псевдоожиженного катализатора (К) при 427—566° (482—496°) и давл. 0,35—35 (~ 14) *ат*. К состоит в основном из окиси металла VI группы (напр., окиси Mo) на носителе, содержащем Al_2O_3. Поток К непрерывно выводят из ПС в отдельный регенератор (РГ), где выжигают от углеродистых отложений при 566—649° и примерно том же давлении, что и в Р, после чего поступает из РГ в подготовительную зону (ПЗ) куда также вводят поток К из ПС, который смешивается там с К из РГ и охлаждает его. ПЗ помещается в Р внутри ПС, причем обеспечивается тепловой обмен между стенками ПЗ и ПС. Вниз ПЗ вводят H_2-содержащий газ для восстановления высших окислов К в низшие, каталитически более активные, и для подъема смеси обоих К наверх ПЗ и возврата ее через верх ПЗ в ПС. Выходящий сверху ПЗ отработанный газ смешивается и выводится с парами продуктов р-ции сверху Р. Поток К из ПС перед смешением с К из РГ в ПЗ можно продувать отпаривающим газом для удаления увлеченных из ПС паров. ПЗ может состоять из трех секций — нижней (НС) и верхней (ВС) коротких и средней (СС) длинной, поток К из ПС поступает в НС и по U-образному отводу идет из НС вниз СС, куда также поступает поток К из РГ и газ для подъема К, смесь обоих потоков К сверху СС переходит по обратному U-образному отводу в ВС и оттуда в ПС. Вниз

НС можно также вводить отпаривающий газ и для лучшего контакта этого газа с К там можно установить направляющие перегородки. Пример: процесс проводят при т-ре ПС 482° с К, состоящим из окиси Mo на Al_2O_3, и при плотности ПС 721 *кг/м³*. Верх ПЗ находится на 9,1 *м* ниже верха ПС, низ — на 3 *м* выше низа ПС, поперечное сечение ПЗ 0,19—0,28 *м²*. В ПЗ поступает 2 *т/мин.* К из РГ с т-рой ~ 607° и ~7 *т/мин.* К из ПС, смесь обоих потоков К в ПЗ имеет т-ру 510°, плотность ~ 544 *кг/м³*, скорость ~ 46 *см/сек.* А. Равикович

19339 П. Гидроформинг нефтяных фракций с платино-окисноалюминиевым катализатором. Уэйкарт (Catalytic naphtha reforming with a platinum-alumina catalyst. Weikart John) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2765262, 2.10.56

Непрерывный гидроформинг нефтяных фракций (НФ) осуществляют контактированием сырья и H_2-содержащего газа при 454—510° и давл. 10,5—21 *ат* в реакторе (Р) с плотным слоем псевдоожиженного катализатора (К), состоящего из Pt на активированной Al_2O_3. Отработанный К выводят во время гидроформинга из Р в регенератор, где обрабатывают в плотном псевдоожиженном слое O_2-содержащим газом, напр. воздухом, при т-ре, преимущественно, выше, чем в Р, до содержания углеродистых отложений (УО) в К 0,3—0,5%. Горячий регенерированный К поступает в Р. Оставление указанного кол-ва УО в регенерированном К позволяет получать бензин гидроформинга после нескольких регенераций К с лучшим октановым числом (ОЧ), чем при полном выжигании УО. Пример: НФ с ОЧ (исследовательским методом) 51,3 подвергали гидроформингу при 482°, в присутствии 1069 *нм³* H_2 на 1 *м³* НФ, при скорости 1 *кг* НФ на 1 *кг* К и давл. 14 *ат*. ОЧ бензина гидроформинга было: после свежего К 95—97, после 3-й регенерации К при оставлении 0,3—0,5% УО 91,8 и при полном выжигании УО 95,5, после 9-й — 91,4 и 91, после 14-й — 91,4 и 87. А. Равикович

19340 П. Гидроформинг в псевдоожиженном слое. Фриц (Fluid hydroforming process. Fritz Robert J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 274928, 5.06.56

Для гидроформинга углеводородов (с пределами кипения моторного топлива) пары сырья и газа с высоким содержанием H_2 пропускают последовательно через 2 плотных слоя (ПС) псевдоожиженного катализатора (К), напр. окиси Mo на Al_2O_3 или Pt на Al_2O_3, при давл. 3,5—53 *ат*. Первый по ходу паров ПС имеет среднюю т-ру 454—482°, второй — 482—510°. Поток К непрерывно выводят из второго ПС в первый ПС, другой поток К выводят из первого ПС и смешивают с неокисляющим горячим газом-теплоносителем (ГТ), имеющим т-ру ~ 649°, в кол-ве, достаточном для нагрева К на ⩾ 14° выше т-ры второго ПС, нагретый К отделяют от ГТ и подают во второй ПС, а ГТ подвергают компрессии, нагревают и используют для нагрева циркулирующего потока К. А. Равикович

19341 П. Подготовка псевдоожиженного катализатора для гидроформинга. Фриц, Николаи (Pretreatment process for fluid hydroforming. Fritz Robert J., Nicolai Lloyd A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2765263, 2.10.56

Гидроформинг углеводородных фракций, имеющих т-ру кипения в пределах моторного топлива, проводят путем контактирования их в реакторе (Р) при 454—510° и давл. 3,5—35 *ат* с плотным слоем псевдоожиженного катализатора (К), состоящего из окись-Mo (напр., 10%) на Al_2O_3. Поток К непрерывно выводят из Р в отдельный регенератор (РГ), где К выжигают от углеродистых отложений при почти том же давлении, что и в Р, а окись Mo полностью окисляется в MoO_3. Поток К из РГ поступает в отдельный подготовительный аппарат (ПА), где при том же давлении, что и в Р, К контактируется с H_2, взятым в достаточном кол-ве для превращения MoO_3 в Mo_2O_5, причем H_2 смешан с газом-разбавителем — очищ. дымовыми газами или N_2 — в кол-ве, достаточном для снижения парц. давл. H_2O в ПА, образовавшейся при восстановлении К, до <0,7 *ат*, напр. 0,008 *нм³* H_2 и 0,156—0,312 *нм³* газа-разбавителя на 1 *кг* К. Поток К из ПА, в основном не содержащий H_2O, возвращают в Р. А. Равикович

19342 П. Очистка водорода, применяемого в процессе изомеризации над алюмо-кремне-молибденовым катализатором. Картер, Кроминс (Molybdenum oxide-silica-alumina isomerization by purification of hydrogen feed. Carter Norman C., Cromeans John S.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2747004, 22.05.56

Изомеризацию низкокипящих *н*-парафиновых углеводородов (пентан, гексан) проводят над Al-Si-Mo-катализатором в присутствии H_2 при 370—540°, давл. 10,5—70 *ат*, объемной часовой скорости жидкости 0,5—2,5 и мол. отношении H_2 и углеводорода 0,1 : 1,0—2,0 : 1,0. Применяемый H_2 должен быть предварительно очищен от окисей углерода промывкой р-рами щелочи, моноэтаноламина, извести или аммиачного р-ра Cu-соли при высоком давлении. Для очистки H_2 можно каталитически окислять CO в CO_2 и затем удалять CO_2 контактированием с указанными выше р-рами. H_2 можно также пропускать над дегидратированной смесью MnO_2, CuO и небольших кол-в окисей Co и Ag при 10—93° и давл. 21—52,5 *ат*. Г. Марголина

19343 П. Гидрирование углеводородных фракций и приготовление катализаторов, содержащих вольфрам, молибден и никель. Нодзаки (Hydrogenation of hydrocarbon oils, tungsten, molybdenum, and nickel containing catalysts therefor and their preparation. Nozaki Kenzie) [Shell Development Co.]. Пат. США 2744052, 1.05.56

При гидрировании нефтяных фракций, содержащих ароматич. соединения, серу и азот, сырье контактируют при давл. > 20 *ат* и т-ре 360—450° в присутствии вводимого H_2 с катализатором (К) W-Mo-Ni. К готовят пропиткой глинозема (напр., микропористого, практически безводн. γ-Al_2O_3, иногда содержащего < 7% SiO_2) растворимыми соединениями W, Mo и Ni (напр., $NiCO_3$), легко превращающимися при прокаливании в окислы. Молярное отношение Ni : Mo составляет от $^1/_4$ до $^2/_3$ к 1, молярное отношение W : Mo от $^1/_4$—1 до 1, общее содержание металлов 8—25 вес.%. Для превращения металлич. компонентов в соответствующие окислы К прокаливают; обработкой в течение $^1/_2$ часа при т-ре < 210° и > 110° смесью H_2 и H_2S, взятых в молярном отношении 1 : 1 до 40 : 1 (12 : 1), достигают частичного образования сернистых соединений на К. В варианте патента молярное отношение W : Mo : Ni составляет 1 : 1 : 1, после прокаливания К вновь пропитывают соединением Mo для доведения отношения металлов до 1 : 2 : 1 и вновь прокаливают для превращения добавленного компонента в окись; для частичного образования сернистых соединений К обрабатывают, как ранее указано. Г. Марголина

19344 П. Процесс непрерывного получения городского газа из масел. Пильц, Верхейм (Verfahren zur stetigen Stadtgaserzeugung aus Ölen. Pilz Karl, Wehrheim Werner) [C. Otto und Comp. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 960307, 21.03.57

В одноступенчатом процессе получения бытового газа из масел, в частности из остаточных нефтяных фракций, теплоносителем служит предварительно нагретый до соответствующей т-ры мелкозернистый кокс, к которому добавляется ускоряющий р-цию катализа-

тор. Теплоноситель опускается в реакционном пространстве, а исходное масло непрерывно вводят в нижнюю часть противотоком, где оно испаряется и расщепляется до газа, а в верхней части в присутствии перегретого водяного пара и носителя кислорода превращается в бытовой газ, причем образовавшийся нефтяной кокс осаждается на твердый теплоноситель и затем полностью превращается в газ, благодаря р-ции с водяным паром. В качестве дополнительного теплоносителя в зону расщепления вводят регулируемое кол-во нагретого до высокой т-ры горючего газа, напр. CH_4. Потеря кокса во время р-ции от сгорания возмещается подводом соответствующего кол-ва свежего углеводорода до ввода в камеру нагрева. Теплота бытового газа используется для перегрева пара, необходимого для р-ции. М. Пасманик

19345 П. Удаление меркаптанов из углеводородов активированным углем, пропитанным щелочью. Никсон, Майнор (Removing mercaptans from hydrocarbons with active carbon impregnated with alkali. Nixon Alan C., Minor Harry B.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2748059, 29.05.56

Углеводороды, напр. бензин (Б), для удаления содержащихся меркаптанов контактируют с твердым адсорбентом (А), который готовят пропиткой до насыщения активированного угля, преимущественно измельченного, 5—50 (10—30)%-ным водн. р-ром гидроокиси щел. металла, преимущественно NaOH, удалением избытка р-ра и высушиванием при 80—200° до содержания H_2O в А $\leqslant$ 85% от ее содержания при насыщении, причем отношение (ОТ) H_2O : щелочь в А должно быть 0,5—2 (0,75—1,75). Скорость контактирования может быть 1—10 *л* Б на 1 *л* А в час. Пример: Б прямой гонки, содержавший 0,07% меркаптанной S, пропускали снизу вверх со скоростью 1,5 *л* Б на 1 *л* А в час через колонку с активированным углем 8—14 меш, пропитанным р-ром NaOH. Сделаны пробеги с разными ОТ в А. При ОТ 0,04 на 1 объем А получено 0,5 объема Б, выдерживающего докторскую пробу, при ОТ 0,67—13,5; при ОТ 1,33—16, при ОТ 2,31—0. А. Равикович

19346 П. Производство смазочных масел с высоким индексом вязкости. Хастингс, Уотсон (Production of lubricating oils of high viscosity index. Hastings Sam H., Watson Albert T.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2754254, 10.07.56

Фракцию смазочного масла (ФМ), содержащую углеводороды — парафиновые, одноциклич. нафтеновые, полициклич. конденсированные нафтеновые, одноциклич. ароматич. (ОА) и полициклич. конденсированные ароматич. (КА), разделяют адсорбцией на силикагеле на первую фракцию (Ф1), содержащую преимущественно насыщ. углеводороды, и на вторую фракцию (Ф2), содержащую преимущественно ароматич. углеводороды. Ф2 затем разделяют адсорбцией на активной Al_2O_3 на фракцию (Ф3), содержащую ОА, и фракцию, содержащую КА. Смешением Ф1 и Ф3 получают масло с высоким индексом вязкости. Разделение ФМ можно осуществить пропусканием ФМ или смеси ФМ с фракцией нафтеновых углеводородов (Н), имеющей т-ру кипения ниже ФМ (напр., в пределах 38—182°), через слой силикагеля попеременно с фракцией ароматич. углеводородов (А), имеющей т-ру кипения ниже ФМ и ниже Н (напр., с толуольным концентратом с т. кип. 32—160°), для вытеснения адсорбированных силикагелем компонент ФМ, затем полученную Ф2 разделяют пропусканием через слой геля Al_2O_3 попеременно с А, для вытеснения адсорбированных Al_2O_3 компонент ФМ. А. Равикович

19347 П. Очистка смазочных масел. Аззелл, Лертон (Refining lubricating oils. Uzzell Albert G., Lurton Howard M.) [Shell Development Co.]. Пат. США 276196, 24.07.56

Для получения масла, особенно турбинного или трансформаторного, с улучшенной стабильностью к окислению селективно очищ. масло (СМ) с вязкостью 7,5—65 ($\sim$ 10) *сст* при 38° и т. всп. 152—229° ($\sim$ 152°) контактируют в течение 15—16 ($\sim$30) мин. с 5—10 ($\sim$7,5) вес.% (на СМ) активированного к-той бентонита (Б) при т-ре ($\sim$ 260°) выше т-ры вспышки СМ и выражаемой ур-нием $T = 6957/(8{,}97 - \lg V) \pm 25$, где T — т-ра контактирования в градусах Ренкина, V — вязкость СМ при 38° в универсальных сек. Сейболта; при контактировании через смесь СМ и Б продувают инертный газ, напр. CO_2, для удаления из СМ 2—10 ($\sim$ 10) вес.% легких компонентов; в масло после удаления Б добавляют ингибитор окисления алкилфенольного типа, напр. $\sim$ 0,5% 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола (I). Пример. СМ (d_{16}^{16} 0,875, вязкость 10 *сст* при 38°, т. всп. 152°) контактировали с 7,5% Б в течение 30 мин. при 260° и при продувке CO_2, удалено 10% легких компонент. Отфильтрованное от Б масло ингибировано 0,5% I. При определении окисляемости по способу Dornte при 121° в присутствии Cu-Fe-катализатора индукционный период полученного масла был в 3,5 раза больше, чем для масла, полученного так же, но без продувки CO_2, и в 1,7 раза больше, чем для масла, продутого после контактирования паром. А. Равикович

19348 П. Способ и аппаратура для выделения парафина из парафинсодержащих углеводородных масел. Хоппе (Verfahren und Vorrichtung zum Abtrennen von Paraffin aus paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffölen. Hoppe Alfred) [Edeleanu G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952203, 15.11.56

В аппаратуре для депарафинизации масел согласно пат. ФРГ 928726 (РЖХим, 1957, 2020) предлагается улучшение, состоящее в том, что разделение парафинсодержащих смесей в распылительной башне достигается с помощью большого кол-ва сопел, распределенных по поперечному сечению башни, распылительные конуса которых не пересекаются. Это улучшение позволяет снизить инжектирующее действие сопел, в результате чего достигается нормальный теплообмен между распыливаемым сырьем и охлаждающим газом. Б. Энглин

19349 П. Обезмасливание парафино-масляных смесей. Баклунд, Пуллен (Deoiling of wax-oil mixtures. Backlund Peter Stanley, Pullen Edward A.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2748056, 29.05.56

Для обезмасливания парафино-масляных смесей (ПМС), напр. гача, содержащего 60—98% парафина (П), ПМС нагревают до расплавления и смешивают с маслом (М), полученным при первоначальном обезмасливании ПМС, в кол-ве 5—80% на ПМС, смесь ПМС и М охлаждают при перемешивании для выкристаллизовывания П, охлажд. текучую массу смешивают с охлажд. р-рителем (Р) масла, напр. метилэтилкетоном (I) или метилизобутилкетоном, в кол-ве 0,5—4 ч. Р на 1 ч. ПМС и из полученной смеси отфильтровывают П, а из фильтрата отгоняют Р и получают М, часть которого возвращают для смешения со свежей ПМС. В смесь ПМС и М при охлаждении можно добавить часть Р, предназначаемого для обезмасливания, эту часть лучше брать по возможности меньшей, только для обеспечения текучести охлажд. смеси. Охлаждение ПМС в смеси с М и в отсутствие Р или в присутствии только небольшого кол-ва Р дает лучше отфильтровывающийся П, от которого легче отмывается масло, чем охлаждение ПМС в смеси с Р. Пример. 100 ч. гача, полученного при депарафинизации пропаном остаточного масла, деасфальтированного и очи-

щенного р-рителями, имеющего т. пл. ~ 49° и 36,7% масла, расплавляли при 66° и охлаждали со скоростью 0,5° в 1 мин. до 16°, во время охлаждения добавляли 20 ч. I и после охлаждения еще 240 ч. I. Лепешку II на фильтре промывали 410 ч. I, получили 45,4 ч. II с т. пл. 52,5°. При обработке таким же образом смеси 100 ч. гача и 75 ч. M получили 50,4 ч. II с т. пл. 52,5°.
А. Равикович

19350 П. Способ и аппаратура для производства сажи. (Procédé pour la fabrication de noirs de carbone, appareillage pour la mise en oeuvre de ce procédé, et produits résultant de son application) [Soc. des Produits Azotes]. Франц. пат. 1101755, 11.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 495 (франц.)]

По предложенному способу сажа (С) получается непрерывно при неполном сгорании богатого углеродом масла, вводимого с постоянной подачей в печь в распыленном состоянии, куда одновременно с постоянным дебитом подается воздух. Полученный газ с суспензией С охлаждается до т-ры, благоприятствующей сепарации ее и направляется в механич. сепаратор. Для улавливания оставшихся частиц С газ промывается, по крайней мере, частью масла, поступающего в печь.
У. Андрес

19351 П. Способ охлаждения саже-газовой смеси после реактора. Хауэлл (Verfahren zum Kühlen der heißen, den Rußofen verlassenden, Ruß suspendiert enthaltenden Gase. Howell Maurice Rupert) [Columbian Carbon Co.]. Пат. ФРГ 931615, 11.08.55

Способ охлаждения саже-газовой смеси, покидающей реактор, путем введения в нее воды, отличающийся тем, что воду вводят в виде тумана с частичками от 40 и не более 80 μ; воду можно при этом вводить предварительно нагретую до т-ры, лишь немного не достигающей т-ры кипения. Дана схема ввода воды.
М. Робин

19352 П. Обработка топлив алкилпирролом. Робинсон (Treatment of fuel oil with an alkyl pyrrole. Robinson William T.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2744051, 1.05.56

Для улучшения качества топлив (Т), более тяжелых по фракционному составу, чем бензин (дизельные, печные, топочные, мазуты и т. д.), при хранении образующих осадки и ухудшающих цвет, напр. Т каталитич. крекинга, содержащие в своем составе полициклич. углеводороды, или смеси Т каталитич. крекинга с Т прямой перегонки, Т обрабатывают добавкой — промотором—, способствующей выпадению осадков. Выпавшие осадки отделяют фильтрацией от Т, получая Т с лучшими свойствами, чем исходное. Подходящими добавками могут быть гетероциклич. азотистые соединения, в частности алкилпирролы, как 2,5-диметилпиррол, в кол-ве 0,001—5 вес.%, желательно 0,001—1 вес.%. Для ускорения осадкообразования, кроме промотора, может быть добавлена $HgCl_2$, Т можно также подогревать при т-ре > 315°. Этот метод может быть также применен и к смазочным маслам, трансформаторным, турбинным и другим маслам, ухудшающим свои свойства при хранении.
И. Рожков

19353 П. Стабилизация топлив раствором щелочи. Дьювал, Розен (Stabilization of fuel oil with caustic solution. Duval Claiborne A., Jr, Rosen Ward F.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2754253, 10.07.56

Для стабилизации нефтяных фракций (керосиновых, печного и остаточного топлива), кипящих выше пределов кипения бензина, с целью предотвращения ухудшения цвета и образования осадка при хранении, фракцию сушат и контактируют с водн. р-ром щелочи (KOH) конц-ии ⩾ 29% при соотношении 0,1—2 об.% на 100% фракции. После отделения фракции от р-ра щелочи получают топливо, имеющее цвет, напр., для керосина не темнее 3 (по ASTM), и содержание осадка ⩽ 3 *мг* на 100 *мл* топлива после хранения в стеклянной бутыли при 38° в течение 2 месяцев. Печное топливо можно обрабатывать водн. р-ром KOH конц-ией ⩾ 40%, при этом необходимо ⩽ 0,4 об.% р-ра на 100 объемов топлива.
И. Рожков

19354 П. Добавки к бензину. Андресс (Composition à base d'essence. Andress Harry John, Jr) [Socony-Vacuum Oil Co. Inc.]. Франц. пат. 1110100, 6.02.56

Для предотвращения выпадения льда из топлива в холодное время предлагается добавлять в него 0,003—0,009 вес.% моноолеата глицерина (I). Бензин также может содержать другие добавки, улучшающие его свойства. Напр., к бензину, содержащему 40% фракции термич. крекинга, 30% фракции каталитич. крекинга и 30% продукта прямой гонки добавляется (в вес.%): I 0,009, дифенилкрезилфосфата (или три-β-хлорпропилтиофосфата) 0,02, 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола 0,004, дисалицилал-1,2-пропилендиамина 0,0002 и тетраэтилсвинца 0,65 *мл/л*.
В. Щекин

19355 П. Установка для синтеза углеводородов. Ворхис, Кребс (Hydrocarbon synthesis plant. Voorhies Alexis, Jr, Krebs Robert W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канадск. пат. 518763, 22.11.55

Предлагается улучшенный процесс получения из H_2 и CO высоких выходов продуктов синтеза в присутствии псевдоожиженного катализатора (К) без чрезмерного отложения углерода. Синтез-газ (1—2 моля H_2 на 1 моль CO) поступает одновременно в несколько зон синтеза, содержащих плотные слои псевдоожиженного К (типа Fe); средний срок службы К в каждой из зон различен; в одной из зон К относительно свежий. Давление в каждой зоне 17,6—52,7 *ат* (28,1 *ат*). Газы из зон соединяются и часть их возвращается в каждую из зон; отношение рециркулируемого газа к свежему ниже всего для зоны с наиболее свежим К; оно повышается для зон с более старыми К и самое высокое для зоны с наиболее старым К; благодаря этому парц. давления H_2 и отношения $H_2/H_2 + CO + CO_2$ поддерживается в соответствии с возрастом К. Т-ра в каждой из зон может устанавливаться в прямой зависимости от возраста К. Отношения рециркулируемого газа к свежему могут оставаться постоянными.
М. Щекин

19356 П. Способ получения смазочных масел, стойких к старению. Клар, Гейзер (Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Schmieröle. Clar Carl, Geiser Nikolaus) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 908611, 8.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7817 (нем.)]

В предлагаемом согласно пат. ФРГ 902373 (РЖХим, 1956, 48189) способе, состоящем в полимеризации олефиновых углеводородов (крекинг-бензин) с помощью $AlCl_3$ или аналогичных катализаторов, с добавлением перед полимеризацией ингибиторов (для уменьшения поглощения O_2) предлагаются в качестве таковых фентиазин (тиодифениламин) или аналогичные ароматич. соединения, содержащие в ядре одновременно S и N.
Б. Энглин

19357 П. Способ обработки смазочного масла сульфидом фосфора и щелочью и получаемые продукты. Олфорд, Бартлсон (Process of treating lubricating oil stock with a phosphorus sulfide and a base and the resulting produts. Alford Harvey E., Bartleson John D.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2766206, 9.10.56

Смазочное масло обрабатывают при 135—232° (135—177°) 0,1—0,75% P_2S_5, преимущественно 0,4—0,6%, при продувании реакционной смеси инертным газом (ИГ),

преимущественно N_2. Продукт р-ции дальше обрабатывают при 38—204° KOH, 0,25—12 *г-экв* на моль P_2S_5, преимущественно в присутствии H_2O, напр., 1—5% на масло, и (или) при продувании реакционной смеси ИГ. Кол-во ИГ при продувке, напр. 0,05—0,5 объема/объем жидкости в 1 мин. Продувка ИГ удаляет образующийся при р-ции H_2S и обеспечивает образование при этом твердого, легко отфильтровывающегося осадка. Обработанное масло обладает повышенными детергентными, антиокислительными и антикоррозионными свойствами. Пример. 8850 *г* масла SAE 20 селективной очистки (S 0,21%) обрабатывались 1 час 0,4% P_2S_5, при 149° и при продувании N_2. Реакционную смесь отфильтровывали (выход 99,2%) и к 600 *г* фильтрата добавляли 5% H_2O и 0,8% KOH, смесь медленно нагревали до 121° и при этой т-ре и пропускании N_2 выдерживали 2 часа, после чего добавляли 2% фильтровальной присадки и отфильтровывали готовое масло: выход 99,7%, S 0,33%. P 0,09%, сульфатной золы 0,70%, щелочность 2,13. При хранении полученного масла при 66° до начала выделения H_2S прошло 2 месяца, против 24 час., для масла, полученного аналогично, но без воды. А. Равикович

19358 П. Смазочный материал, содержащий металлическое производное оксиарилалкилполиамина и металлдитиокарбамат. Мак-Кой, Кафри, Хенке (Lubricant containing a metal derivative of a hydroxyarylalkyl polyamine and a metal dithiocarbamate. McCoy Frederic C., Caffrey James M., Jr, Hencke William R.) [The Texas Co.]. Пат. США 2752311, 26.06.56

Смазочный материал состоит в основном из минер. смазочного масла, к которому добавлено 0,1—5,0 вес.%, считая на всю композицию, Mg-метоксипроизводного N,N'-*бис*-(2-окси-5-алкил)-C $_{15-30}$-(бензил)-1,2-диаминоэтана и ~0,1—5,0 вес.% Zn-дибутилдитиокарбамата. В состав композиции может входить также 0,1—5,0 вес.% Zn-алкил-(C_{15-30})-салицилата. Г. Марголина

19359 П. Концентраты, пригодные к использованию в качестве присадок к минеральным маслам и содержащие их композиции минерального масла. Бишоп (Concentrates useful as additives in mineral oil compositions and mineral oil compositions containing same. Bishop John W.) [Tide Water Associated Oil Co.]. Пат. США. 2742431, 17.04.56

Противоокислительная и противокоррозионная присадка к смазочным маслам, состоящая из маслорастворимого P-, S- и N-содержащего продукта присоединения амида пропеновой или низкомолекулярной алкилзамещ. пропеновой, напр. акриловой или кротоновой к-ты и кислотного, P- и S-содержащего продукта взаимодействия P_2S_5 с углеводородом, напр. полиолефином или богатым ароматикой экстрактом селективной очистки масляной фракции, выпускается в виде 50—60%-ного (вес.) р-ра в минер. масле и вводится в смазочное масло любой вязкости и любой глубины очистки в кол-ве от 0,1 до 20 вес.%, в зависимости от качества исходного масла и требований к конечному продукту.

Напр., для получения присадки смешивали 15 *г* P_2S_5, 180 *г* фурфурольного экстракта, полученного при селективной очистке масла, 180 *г* легкого турбинного масла и 3 вес.% от веса экстракта $ZnCl_2$ в качестве катализатора. Смесь нагревали 2 часа при 150° при непрерывном перемешивании, декантировали для отделения P_2S_5 и выделяли жидкий концентрат, содержащий 50 вес.% кислотного P- и S-содержащего продукта р-ции P_2S_5 с углеводородами взятой смеси с кислотным числом 16,1. 26 *г* этого концентрата смешивали с 0,51 *г* амида акриловой к-ты и выдерживали смесь в течение 1 часа при 65°. В результате экзотермич. р-ции получался жидкий концентрат, содержащий ~50 вес.% N-, P- и S-содержащего продукта присоединения с кислотным числом 8,7, содержащий 0,68 P и 1,91% S. Э. Левина

19360 П. Антиокислительная добавка к изоляционным маслам. Вольф (Antioxydationsmittel für Isolieröle. Wolf Wilhelm) [Siemens-Schuckertwerke Akt-Ges.]. Пат. ФРГ 958328, 14.02.57

В качестве антиокислителя предложена паста, высушенная при 120—170° и состоящая из (вес. ч.) $FeSO_4$ 100, Fe-порошка 50 и изоляционного масла 30. Необходимое кол-во добавки в каждом отдельном случае устанавливается опытным путем. М. Пасманик

19361 П. Смазка для перфораторов, содержащая эфиры фосфорной кислоты и осерненное жирное масло. Брайт, Холл (Rock drill lubricant containing a phosphorus acid ester and a sulfurized fatty oil. Bright Gordon S., Hall Russel W.) [The Texas Co.]. Пат. США 2734868, 14.02.56

Предлагается композиция смазки для пневматич. перфораторов на основе минер. масла с вязкостью при 38° 65—150 *сст* содержащая 0,2—3 вес.% растворимого в масле сложного эфира из группы ди-, триалкил-, арил- или смешанных алк-арилфосфатов или фосфитов, 0,2—5 вес.% некорродирующего осерненного жирного масла, содержащего ⩾4 вес.% S, ~0,1—1 вес.% фосфатида, напр. лецитина, цефалина и сфенгомиелина в качестве эмульгатора, и ~0,1—3 вес.% высокомолекулярного полимера в качестве агента, повышающего вязкость. Смазка готовится механич. перемешиванием компонентов при 54—82°. Напр., предлагается композиция (вес.%): минер. масло с вязкостью при 38° 97—130 *сст* (до 100%), трикрезилфосфат 0,5—2, осерненное лярдовое масло, содержащее 4—12 вес.% S, 0,5—3, лецитина 0,1—0,5, полиизобутилена с вязкостью при 100° > 20 000 *сст* 0,5—2%. В. Щекин

19362 П. Смазочный материал для компрессионных холодильных машин. Вебер (Schmiermittel in Kompressionskältemaschinen. Weber Richard) [Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.]. Пат. ФРГ 948810, 6.09.56

В качестве смазочного материала для компрессионных холодильных машин, работающих на нерастворимых в воде охлаждающих средствах, рекомендуется применять р-ры реагирующих с водой алкиловых эфиров кремневой к-ты в минер. смазочных маслах. Для предотвращения выделения твердой фазы к указанным растворам добавляют защитный коллоид. М. Энглин

19363 П. Смазочные материалы, применяемые при обработке металлов давлением. Хёпфнер, Гётте (Schmier- und Gleitmittel für die spanlose Metallverformung. Höpfner Konrad, Götte Ernst) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 951106, 25.10.56

При обработке металлов давлением в качестве смазочных материалов предлагаются электронейтр. органич. соли, получаемые из эквимолекулярных кол-в алифатич., циклоалифатич. или алифатическо-ароматич. анионактивных соединений, содержащих в молекуле ⩾1 лиофильного остатка не менее чем с 6 атомами C и ⩾1 кислотную солеобразующую группу, путем взаимодействия их с катионактивными ониевыми соединениями. Соли применяются в виде водн. р-ров или эмульсий, в некоторых случаях в сочетании с известными смазками и добавками к ним. Примеры: 1. 2,5 *кг* органич. электронейтр. соли из эквимолекулярных кол-в Na-соли алкилсерной к-ты (алкил $C_{16}-C_{18}$) и додецилпиридинсульфата, к которому для

улучшения растворимости добавлен некоторый избыток анионактивного компонента, растворяются в 100 *л* воды. Этим р-ром обрабатываются фосфатированные железные детали, после высушивания подвергающиеся волочению. 2. 1 *кг* соли, образованной эквимолекулярными кол-вами Na-соли олеилсерной к-ты и хлорида диметилциклогексилоктадециламмония и 0,2 *кг* диалкилбензолдисульфимида натрия (алкил $C_{12} - C_{16}$), растворяют в 100 *л* воды, и композиция применяется для обработки стальных деталей. В. Щекин

19364 П. Способ получения консистентных смазочных композиций. Скиннер, Савидж (Verfahren zur Herstellung von verdickten Schmierolmischungen. Skinner John Rudd, Savage William Edgar). [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 935269, 17.11.55

Патентуется способ получения консистентных смазок, в котором смесь водн. неорганич. коллоида и поверхностноактивного в-ва нагревается не менее 30 мин. при т-ре ⩾60°, лучше от 45 мин. до 4 час. при 70—100°, причем удаляется от 25 до 50% воды; целесообразно обезвоживание производить фильтрованием, центрифугированием или декантацией, пока смесь еще нагрета не менее чем до 60°. Частично обезвоженный продукт смешивается с не смешивающимся с водой смазочным маслом. В качестве неорганич. коллоида применяется гидрогель SiO_2 (один или в смеси с другими неорганич. гидрогелями. напр. MgO) или же гидрозоль глины, являющийся сильным катионитом. В качестве поверхностноактивного в-ва применяется катионобменное в-во, напр. четвертичное аммониевое основание, содержащее ⩾1 углеводородный остаток, имеющий ⩾12 атомов C, алифатич. амин с 12 атомами C, неполный амид высшей жирной, напр., стеариновой, к-ты с алифатич. полиаминооксисоединением, или продукт конденсации эпихлоргидрина с аммиаком. Основой композиции служит минер. или синтетич. (напр., сложный эфир фосфорной или двуосновной алифатич. к-ты) смазочное масло. Пример. Из смеси 148 ч. воды, 2,4 ч. 95,5% H_2SO_4 и 41 ч. р-ра Na-силиката, содержащего 11,5 вес.% SiO_2, приготовляется гидрогель, который промывается и отфильтровывается. К полученному гелю (94 ч.) добавляется 2,13 ч. поверхностно-активного катионита, который растворяется в течение ~20 мин. при 81°, после чего нагревание продолжается еще 35 мин. при 95—97°. На вакуум-фильтре из смеси удаляется ~ 40% воды, смесь разбавляется 50 ч. легкого рафинированного минер. масла и на центрифужном фильтре обезвоживается до содержания воды 0,5%, после чего гомогенизируется. Для получения поверхностноактивного агента эпихлоргидрин малыми порциями при 20—60°, лучше 30—50°, прибавляется к водн. или спирт. конц. р-ру аммиака в течение 1/2—1 час. Соотношение NH_3 : эпихлоргидрин = 5 : 1—10 : 1; избыточный аммиак удаляется нагреванием. Смесь подщелачивается обработкой CaO и Ca-соль отфильтровывается или декантируется. После удаления р-рителя получается сложная смесь продуктов конденсации, содержащая 5—25% 1,3-диамино-2-оксипропана, а также его димер и высшие полимеры. Поверхностноактивный агент получается обработкой этой смеси при 150—225° от 15 мин. до 24 час. высшими жирными к-тами животного или иного происхождения, причем от 44 до 3/4 аминогрупп в продукте конденсации переходит в амидную форму. В. Щекин

См. также: Происхождение нефти 17460. Переработка нефти и газов 17069, 17131. Хим. переработка нефти 18826. Нефтезаводское оборудование 18222. Коррозия нефтезаводской аппаратуры 18355. Сточные воды коксовых и коксохимич. з-дов 18405

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

19365. Физические методы в исследовании древесины. Фогельберг (Fysikaliska hjälpmedel inom träforskningen. Fogelberg B. C.), Paperi ja puu, 1956, 38, № 9, 471—474 (шведск.; рез. англ., фин.)

Обзор (применение изотопов, ИК-спектроскопии, ядерномагнитной спектроскопии и ряда других физ. методов). Библ. 26 назв. М. Нагорский

19366. Химическая устойчивость древесины западных пород. Росс (Chemical resistance of Western woods. Ross J. D.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 1, 34—37. Discuss., 37 (англ.)

Испытаны изменения прочности 15 сортов древесины под действием р-ров к-т, оснований и солей разной конц-ии при 20° и т-рах кипения. Испытания продолжали от нескольких часов до 6 месяцев. Приведены средние данные уменьшения прочности для образцов древесины сосны, серебристой пихты, дугласовой пихты, калифорнийского кедра, западно-американской лиственницы, обработанных к-тами (HNO_3, HCl, H_2SO_4, CH_3COOH), основаниями (NaOH, Na_2CO_3), солями (NaCl, $CaCl_2$). При изготовлении аппаратуры рекомендуется применять материал, пропитанный антисептиками, совместимыми с присутствующим реагентом. Н. Рудаков

19367. Получение заменителей сосновой смолы. Герасимов, Белявский (Получаване на заместител на боров катран. Герасимов М., Белявски В.), Тежка промишленост, 1956, 5, № 5, 46—50 (болг.)

В качестве заменителя сосновой смолы, пригодного для смазки деревянных осей, предложены смеси неперегнанного таллового масла (отход сульфатцеллюлозного произ-ва) и окисленного минер. масла (отход асфальтового произ-ва) в соотношении 25 : 75 и 35 : 65%, а также смесь кубового остатка (получаемого при отгонке скипидара и флотационного масла при произ-ве экстракционной канифоли) и окисленного минер. масла в соотношении 33 : 67. Приведены результаты хим.-технич. анализов рекомендованных смесей и предварительный подсчет их себестоимости. В. Уфимцев

19368. Сосновое масло. Барве (Pine-Oil. Barve B. S.), Bombay Technologist, 1957, 7, Febr. 28—30 (англ.)

Описаны физ.-хим. свойства, состав и применение соснового масла, а также способы его получения. И. Вольфензон

19369. О предохранении деревянных сооружений от гниения. Моримото (木造建物の老朽化防止工法. 森本博), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1955, № 45, 50—56, 25 (японск.)

19370. Технические условия на пропитку древесины с применением вакуума и давления. Торнтон (A vacuum/pressure treatment specification. Thornton J.), Timber Technol., 1957, 65, № 2216, 297—299 (англ.)

Предлагается пропитывать деревянные насадки для градирен в виде брусков из древесины *Pinus sylvestris*, длиной 0,9—2,5 *м*, при относительной влажности ⩽25%, водн. р-ром «Tanalith» с конц-ией ⩾4%. В пропиточном цилиндре первоначально создают разрежение (635 *мм* рт. ст.), через 15 мин. впускают пропиточный р-р, давление доводят 10,5—12,6 *кг/см*² и выдерживают 90 (180) мин. Древесина поглощает антисептика ⩾16 *кг/см*³. Приведена инструкция по проведению пропитки. Н. Рудаков

19371. Церезин как средство для консервирования крепежного леса и борьбы с коррозией металлов в шахте. Тибилов В. Г., Сб. научн. тр. Северо-Кавказского горно-металлург. ин-т, 1957, вып. 14, 93—97

Приведены результаты опытов по применению церезина для консервирования деревянных стоек крепления. Через 2—3 недели от начала опытов покрытые части остались чистыми, а непокрытые обросли грибком. А. Х.

19372. Изучение экстрагирования каменноугольных масел из пропитанной ими древесины. Маллизон, Грунау, Пильгенрётер (Studien über die Extraktion von Teeröl aus imprägnierten Hölzern. Mallison Heinrich, Groenou Hoyte van, Pilgenröther Eva), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, 7, № 4, 141—145 (нем.)

Исследования проводили с свежепропитанной древесиной, а также с древесиной, пропитанной 20 и 25 лет тому назад. В качестве р-рителей испытывали метанол, хлороформ, бензол, толуол и пиридин. Анализ масел, выделенных экстрагированием из пропитанной древесины бука и сосны, показал, что они имеют несколько больший уд. вес, чем исходные масла, а разгонка их дает меньше легких фракций. А. Кузьмина

19373. Итоги и перспективы развития гидролизной промышленности СССР. Козлов А. И., Третьяков Н. Н., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 7, 7—12

Отмечается рост числа предприятий гидролизной пром-сти и кол-ва вырабатываемого ими спирта, а также развитие новых произ-в гидролизной пром-сти (произ-во ксилозы, кормовых дрожжей, фурфурола, твердой CO_2, бардяных концентратов, ванилина, триоксиглутаровой к-ты, многоатомных спиртов). А. Хованская

19374. О превращении целлюлозы в легко гидролизуемое состояние методом термического воздействия. II. Шарков В. И., Добуш О. А., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 9, 1411—1418

Превращение целлюлоз в легко гидролизуемое состояние под влиянием теплового воздействия вызывается разрывом макромолекул (ММ) целлюлозы, вследствие тепловой вибрации, на короткие отрезки типа целлодекстринов, легкогидролизуемые в разб. к-тах. Разрыв ММ облегчается отсутствием или ослаблением прочных водородных связей. При нагревании в полярных средах скорость разрыва ММ резко замедляется, причем, чем легче среда образует с Ц водородные связи, тем больше эффект замедления. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 6249. М. Шпунтова

19375. Экономия тепла на Ленинградском гидролизном заводе. Зайцев Б. М., Вайнер А. С., Беляевский И. А., Сапиро М. М., Борисович С. Ф., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 7, 18—20

Описаны мероприятия по экономии тепла путем максим. использования вторичного тепла и возврата его в произ-во. А. Х.

19376. Пароинжекционное охлаждение барды. Андреев К. П., Бобореко Э. А., Игнатьева И. С., Зеленщикова А. В., Беляевский И. А., Ширяев А. М., Сапиро М. М. Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 7, 30—32

Описана пароинжекционная установка (У) для утилизации тепла отходящей барды путем самоиспарения ее под вакуумом. У оснащена контрольно-измерительными приборами (паромером для замера расхода рабочего пара, манометрами на коллекторе рабочего пара и коллекторах сжатого пара, вакуумметрами на испарителях, термометрами на коллекторе рабочего пара, на коллекторах сжатого пара и линиях выдачи барды из колонн и из испарителей). У позволяет экономить на перегонке бражки 20,6% пара; в целом по брагоректификационному отделению 13,5%. А. Хованская

19377. Этиловый спирт из сульфитных щелоков. Кьюр (Ethyl alcohol from sulphite waste liquor. Kure A. R.), Canad. J. Chem. Engng, 1957, 35, № 2, 86—90 (англ.)

Описано произ-во спирта на крупнейшем з-де фирмы Commercial Alcohols Lim. в Канаде. З-д перерабатывает в неделю до 23000 $м^3$ сульфитного щелока (Щ). В Щ содержится 10% сухих в-в, в том числе 15—20% сахаров, со сбраживаемостью ~ 70%. Т-ра Щ ~ 65°. Щ собирают в 7 чанах, рассчитанных на суточный расход. При подаче в бродильное отделение Щ охлаждают до 31° (водой в теплообменнике) и нейтрализуют известью до pH 4,7 (расход извести 9 *кг* на 3,78 $м^3$ Щ). Полученное сусло фильтруют и передают в бродильное отделение. Брожение культурой дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* проводят непрерывно в 7 бродильных чанах, каждый из которых снабжен мешалкой с мотором 25 *л. с.* Объем каждого чана ~ 500 $м^3$, чаны деревянные, закрытые. Время брожения 16—21 час. В первый чан бродильной батареи добавляют небольшое кол-во 20%-ного аммиака. CO_2 отбирают из первых двух чанов и направляют в цех изготовления магнезиальной массы для изоляции. Извлечение спирта из бражки ведут на пяти колоннах, из которых первая работает при атмосферном давлении (брагоперегонная колонна), остальные колонны работают под вакуумом (ректификационные колонны, головная — метанольная и так называемая хвостовая колонна). Производительность ~ 170 *дкл* спирта в 1 час. А. Закощиков

19378. Разложение ксилозы при выпаривании. Соболева Г. Д., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 5, 15—16

При выпаривании чистых р-ров ксилозы (К) в буферных р-рах в течение 6 час. (при pH 2,85 и 4) при 107° К не разлагается. При выпаривании при pH 4 цветность сильно увеличивается. Она достигает 693% первоначальной цветности р-ра. При выпаривании нейтрализатов в условиях, аналогичных с условиями выпаривания чистых р-ров К, показано, что общее кол-во фурфурола после выпаривания не увеличивается по сравнению с общим кол-вом его в нейтрализате. Средняя величина потерь РВ составляет 2,6%. Опыт выпаривания пентозных нейтрализатов в непрерывно действующей двухкорпусной выпарной установке показал резкое снижение потерь по сравнению с упариванием на периодически действующей установке. А. Хованская

19379 П. Модифицированный канифольный флюс для паяния. Кёниг (Modified rosin soldering flux. König Otto) [National Lead Co.]. Пат. США 2715084, 9.08.55

Флюс состоит из тесной смеси канифоли и 0,1—5,0% от веса канифоли бромированных в цепи алифатич. карбоновых к-т с 8—24 атомами С в цепи и их аммонийных солей и солей щел. металлов. Ю. Вендельштейн

19380 П. Метод противогнилостной обработки древесины. Миякэ (木材の防腐加工法. 三宅馨) [津川合名會社, Цукава гомэй кайся]. Японск. пат. 1498, 20.03.54

Патентуется способ хим. обработки древесины (Д) для шпал, столбов и т. д. Д вертикально опускают в креозотовое масло, оставляя верхний конец над поверхностью, причем нижний конец и боковые поверхности с небольшим зазором помещают в фарфоровый патрон с пористыми внутренними стенками. По нихромовой проволоке, заключенной в стенке патрона,

пропускают переменный ток. Патентуемый метод обеспечивает полную пропитку Д. Пример. Сосновую плаху 14 × 20 × 210 *см*, весом 38,5 *кг* после месячной выдержки вертикально опускают при 33° в ванну, содержащую на 100 ч. креозотового масла 1 ч. 3%-ной H_2SO_4. Нижний конец и боковые поверхности с зазором в 1 *см* помещают в фарфоровый патрон (длина 40—50 *см*), во внутренних стенках которого имеются отверстия диам. 5 *мм*. По проволоке в стенках патрона в течение 90 мин. пропускают ток (60 периодов, 90 *в*, 1,1 *а*). После обработки вес плахи становится 47 *кг*. Прилагаются 2 схемы и 1 диаграмма.

А. Фрадкин

19381 П. Предохранение древесины от гниения. Ногами (木材防腐剤. 野上信正) [帝都塗料株式會社, Тэйто торё кабусики кайся]. Японск. пат. 6691, 20.09.55

В р-р фенола и формалина добавляют янтарь или копал и смолянокислый пек, нагревают, конденсируют и получают противогнилостный состав для древесины. Пример: берут (в *кг*) фенола 40, формалина 32, янтаря 20 или копала 20, смолянокислого пека 20, глицерина 7 и нагревают 1 час при 100—110°, конденсируют при 280° и добавляют 80 *кг* тунгового масла. Глицерин и тунговое масло при 250° добавляют для придания эластичности. Массу разбавляют 160 *кг* р-рителя и небольшим кол-вом ароматизирующих в-в.

А. Фрадкин

19382 П. Осахаривание целлюлозы. Кобаяси (纖維素物質の糖化法·小林鑵蓬吉) [北海道, Китауми Мити]. Японск. пат. 7179, 7.10.55

Древесные опилки смешивают с конц. H_2SO_4 (I), разбавляют к-ту водой до 30%, вводят фосфориты и осахаривают, при этом образуется фосфорная к-та. Гидролизат, содержащий сахар и фосфорную к-ту, отделяют от гипса и лигнина и в него добавляют анилин (II) для осаждения фосфорнокислого анилина (III). Если необходимо, в сахарный р-р добавляют щелочь, выделяют II, который удаляют экстрагированием бензолом. Через III пропускают аммиак, получают двузамещ. фосфорнокислый аммоний и II. Таким образом в процессе осахаривания получают побочные полезные продукты. Пример: опилки погружают в 8%-ную I и обрабатывают 1 час при 100°, удаляют пентозы и сушат. 1,05 *кг* опилок при 70° смешивают с 1,25 *кг* 80%-ной I, оставляют на 30 мин. при 40°, добавляют 1,6 *л* воды, тщательно перемешивают, нагревают, добавляют 1,25 *кг* фосфоритов (80 меш.); 1,5 часа оставляют при 97° и фильтруют. Осадок промывают в 4,034 *л* воды и получают 4,42 *кг* промывной жидкости. К ней добавляют 1,51 *кг* II, охлаждают при перемешивании, отфильтровывают осадок III и получают 2,71 *кг* фильтрата. Осадок трижды промывают водой по 2 *л*: получают 1-й раз 2,22 *кг* промывной жидкости, 2,19 *кг* жидкости после 2-й промывки и 2,08 *кг* промывной жидкости после 3-й промывки и 2,74 *кг* осадка III. Через осадок пропускают 169 *г* аммиака, отделяют слой II в кол-ве 1,38 *кг* и получают 1,52 *кг* конц. двузамещ. фосфорнокислого II. Сахарные р-ры сливают вместе, получают 9,20 *кг*, добавляют 50 *г* гашеной извести, отделяют осадок и получают 9,15 *кг* фильтрата, который экстрагируют дважды бензолом по 8,5 *кг* для удаления II. При экстракции получают 8,6 *кг* бензольного экстракта и 9,05 *кг* водн. р-ра. При второй экстракции получают 8,5 *кг* бензольного экстракта и 9,03 *кг* водн. р-ра. Сахарный р-р содержит 1 *г* анилина, 15 *г* бензола, 5,5 *г* сахара и с помощью дрожжей легко поддается спиртовому брожению.

А. Фрадкин

19383 П. Методы гидролиза древесины или других целлюлозусодержащих материалов. Трошкевич, Богочек (Sposób hydrolizy drewna lub innych materiałów zawierających celulozę. Troszkiewicz Czesława, Bogoczek Romuald). Польск. пат. 37643, 20.06.55

Патентуется гидролиз целлюлозусодержащих материалов дымящей HNO_3 (I) на холоду. Продолжительность процесса исчисляется десятками минут. I непосредственно после процесса гидролиза регенерируют под уменьшенным давлением. После отгонки I продукт промывают водой, задают известковое молоко до pH 6,0 и осадок отделяют от р-ра, содержащего углеводы, главным образом гексозы.

Е. Гурвич

19384 П. Способ получения фурфурола (Verfahren zur Gewinnung von Furfurol) [Norddeutsche Hefeindustrie A.-G.]. Пат. ФРГ 937773, 12.01.56

При получении фурфурола (I) затиранием сырых материалов, содержащих пентозаны и целлюлозу, гидролизующими средствами почти до насыщения и гидролизом при повышенной т-ре в виде суспензии в жидкости, растворяющей I, патентуется устранение в реакционном пространстве фазы водяного пара, что приводит к повышению выхода I и увеличению скорости р-ции. Для этого применяют автоклав, загружаемый полностью указанной выше суспензией и снабженный дроссельным вентилем, через который, при нагревании реакционной массы до 200°, вследствие ее теплового расширения, выходит избыток р-рителя. Для предотвращения закупоривания вентиля перед ним устанавливают диафрагму, через которую выступающая жидкость фильтруется перед прохождением через вентиль.

Ю. Вендельштейн

19385 П. Способ получения фурфурола с высоким выходом. Гийонно (Procédé de fabrication du furfurol par solution hydrolysante à haut rendement. Guyonnaud Joël) [Soc. du Glucol]. Франц. пат. 1122470, 7.09.55

Для получения фурфурола с высокими выходами применяют гидролизующий р-р из воды, $Ca_3(PO_4)_2$ и HCl (с образованием $Ca(H_2PO_4)_2$), пропитывают им гидролизуемый материал и обрабатывают в автоклаве рассчитанным кол-вом циркулирующего пара; в качестве отхода получают лигнин (Л), который после нейтр-ции NH_4 представляет собой ценное удобрение, содержащее фосфаты и гуматы NH_4. Пример: в автоклав загружают 1000 *кг* сухих маисовых стеблей (МС), 1000 *л* воды, 80 *кг* природного $Ca_3(PO_4)_2$ и 120 *л* технич. HCl 21° Bé и пропускают 2 часа 8-кратное от веса МС кол-во пара при 7 *кг/см²* и получают 16—17% фурфурола от веса МС. Кол-во пара можно сократить использованием ряда неподвижных или вращающихся автоклавов. Отработанный Л нейтрализуют NH_3. В качестве сырья можно применять рисовую и овсяную шелуху, оливковые жмыхи, солому лаванды, миндальную скорлупу, подсолнечник и пр. HCl можно заменить смесью H_2SO_4 и, предпочтительно, сильвинита, что дает экономию на перевозке и хранении HCl и повышает ценность отработанного Л как удобрения.

Ю. Вендельштейн

19386 П. Выделение фурфурола из его водных растворов. Ноёри, Такамацу (フルフラール水溶液中のラフルール回收法. 野依源太郎, 高松哲也) [財團法人野口研究所, Дзайдан ходзин ногути кэнкюсё]. Японск. пат. 3820, 6.06.55

Фурфурол (I) извлекают из его водн. р-ров расплавленным нафталином (II), с последующим охлаждением экстракта для разделения на жидкую фазу (р-р II в I) и твердую фазу (р-р I в II). Р-р 10 ч. I в 200 ч. воды нагревают с 100 ч. II и при 90° извлекают расплавленным II 7,8 ч. I. Экстракт отделяют от водн. слоя и по охлаждении до т-ры от —10 до +5° отфильтровывают твердую фазу от жидкой. В зависимости от т-ры охлаждения состав фаз меняется (указаны т-ра и составы твердой и жидкой фаз в вес. ч

I и II): 5° 0,8, 99,0; 7,0, 0,9; 0° 0,8, 99,1; 7,0, 0,7; —5° 0,8, 99,5; 7,0, 0,33; —10° 0,8, 99,8; 7,0, 0,06. 5 ч. пентозы (3,2 ч. I), 50 ч. 1,5%-ного водн. р-ра H_2SO_4 и 50 ч. II нагревают в автоклаве 3 часа при 170°/∼ 8 *ати*, образовавшийся I извлекают II, отделяют при ∼ 100°, экстракт охлаждают до —10° и выделяют 1,7 ч. I, содержащего примесь II. 49,8 ч. твердого II содержат 0,4 ч. I, кроме того, в маточном фильтрате остается 0,3 ч. I. С. Петрова

См. также: Химия древесины: палисандрового дерева 18099. Получение ацетона 18850, ледяной уксусной к-ты 18852. Определение фенола и крезола 17645. Исследование в ряду терпенов 18061, 18065—18069, 18074, 18075. Производные абиетиновой к-ты 18076, 18077. Разделение и идентификация терпенов 17671. Сахара в кислотных гидролизатах полисахаридов 7406Бх. Идентификация спиртов методами ИК спектрометрии 17629. Определение C=O в спиртах 17631. Колич. определение спиртовых р-ров 17633; малых кол-в CH_3OH в этилов. спирте 19516. Кондуктометрич. титрование CH_3COOH и ее производных 17635. Разделение летучих жирных к-т ($C_2 - C_6$) 17636

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

19387. **К колориметрии сырья и готовой продукции в масложировой промышленности. Циммерман** (Beiträge zur Farbmessung an Rohund Fertigprodukten der Öl- und Fettverarbeitung. Zimmermann W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 5, 338—340 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано, что принятые международные нормы колориметрии приемлемы и при колориметрич. измерениях в масложировой пром-сти без каких-либо спец. соглашений относительно стандартной шкалы образцов. Г. Фрид

19388. **К вопросу об оценке хлопковых семян как сырья маслобойного производства. Салимова Х., Маркман А. Л.,** Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 2, 55—69

Исследована возможность новой посортной классификации технич. хлопковых семян на основе зависимости между показателем масличности *M* семян и их уд. весом γ, между *M* и натурой семян *P* и между *M* и отношением веса ядра к весу шелухи семян *Q*. Обработкой методом наименьших квадратов данных анализа многочисленных образцов семян установлены прямые корреляционные связи между указанными показателями и выведены ур-ния этих связей: $M = 56,56\ \gamma - 40,01$; $M = 0,15\ P + 11,80$ (для абсолютно сухих и обеспушенных семян) и $M = 0,16\ P + 2,80$ (для семян при фактич. влажности и опушенности); $M = 10,73\ Q + 7,38$ (для семян при фактич. опушенности) и $M = 5,58\ Q + 14,25$ (для обеспушенных семян). Рекомендуется положить в основу новой посортной классификации технич. хлопковых семян показатель *M* при фактич. влажности и опушенности и отнести к I сорту семена с $M \geqslant 21\%$, ко II сорту семена с $M = 20—21\%$, к III сорту семена с $M = 19—20\%$, к IV сорту семена с $M < 19\%$, но $> 16\%$; семена с $M < 16\%$ считать некондиционными. При этом определение *M* может быть заменено более легким и быстрым определением *P* и *Q*, для которых на основе вышеприведенных ур-ний связи с *M* рекомендуется для введения в стандарт следующие нормы: для I сорта семян $P \geqslant 114$ и $Q \geqslant 1,27$, для II сорта $P = 108—114$ и $Q = 1,18—1,27$, для III сорта $P = 101—108$ и $Q = 1,08—1,18$, для IV сорта $P = 82—101$ и $Q = 0,80—1,08$. Семена с $P < 82$ и $Q < 0,80$ считают некондиционными. Г. Фрид

19389. **Влияние условий обработки материала на коэффициент диффузии хлопкового масла. Кривенцов В. И., Маркман А. Л.,** Изв. АН ТуркмССР, 1957, № 4, 104—107

В результате проведенных опытов показано, что коэф. диффузии уменьшается с повышением влажности крупки; при одинаковой влажности извлечение масла идет тем быстрее, чем больше прогрета крупка. Коэф. диффузии резко возрастает при экстракции предварительно увлажненной, а затем высушенной крупки. А. Емельянов

19390. **Современная технология жиров и жиропродуктов XIV. Транспортировка сырья. Кауфман, Тиме** (Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte XIV: Der Transport der Rohstoffe. Kaufmann H. P., Thieme J. C.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 6, 441—448 (нем.)

Описаны свойства материалов применительно к условиям сухопутного и морского транспорта, из которых наиболее важные: вес в *кг/гл*, насыпной вес в *т/м³*, насыпной угол, допустимый угол подъема гладкого резинового траспортера, сыпучесть, влагоиспаряемость, способность к воспламенению и выделению запаха, тарный или насыпной способ погрузки и др. Приведены таблицы этих свойств для семян хлопка, земляного и лесного ореха, рыбной муки, бобов какао, копры, рыжика, льна, масла, мака, периллы, рапса, клещевины, сои, подсолнечника, табака, жмыхов и пр. Дано общее описание и рисунки погрузочно-разгрузочных машин, конвейерных устройств, грейферов, подъемных и поворотных кранов периодич. и непрерывного действия, подвижных и неподвижных электрокар, вагонов с опрокидывателями, судовых разгрузочных элеваторов, пневматич. и гидравлич. устройств и пр. Часть XIII см. РЖХим, 1958, 2701. Г. Шураев

19391. **Экстракция масла при повышенных температурах. Сообщение III. Антоньоли, Турроцциани** (Sulla estrazione di olio a mezzo di solvente ad elevata temperatura. Nota III. Antonioli Anton Giorgio, Turriziani Renato), Ann. chimica, 1955, 45, № 11, 1035—1040 (итал.)

Установлено несоответствие энергии активации в процессе экстрагирования масел из тонкоизмельченных семян, рассчитанной из вязкостей смесей арахидного масла с бензином с требованиями известной гипотезы (H. P. Fan и др. Ind. Eng. Chem, 1948, 40, 195), рассматривающей семена как пористую среду, внутри которой масло и р-ритель свободно диффундируют. Измерены вязкости при 25—75° и коэф. диффузии при 25° и рассчитаны по ним энергии активации. Установлено, что сопротивление клеточных пленок в процессе экстрагирования масел из семян играет значительную роль. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 14643. А. Марин

19392. **Опыт переработки семян арахиса с получением пищевого шрота. Мацук Ю. П., Христюк Ю. Т.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 38—39

В заводских условиях установлен оптимальный технологич. режим переработки семян арахиса с получением пищевого шрота. Содержание сора в исходных семенах после очистки 0%, содержание в рушанке (в %): целяка 1,56, оболочки 1,21, ростка 1,49. Ядро измельчалось через 1—2 прохода на 5-вальцовом станке. Мятка увлажнялась до 9,09%, влажность и т-ра мезги при поступлении в форпресс соответственно 6,30% и 101°. Форпрессовый жмых (толщина 10 *мм*, масличность 14,10%, влажность 7,78%) поступал при 54—62° на плющильный станок, причем высокое содержание в нем растворимых белков способствовало получению стойкого лепестка (толщина 0,41 *мм*, проход

через сито (1-*мм*) 16,45%). При экстракции лепестка через экстрактор прокачивалось 7 $м^3$/*час* р-рителя при 54—60°. При т-ре зарубашечного пара в шнековых испарителях 200—210° и давл. 2 *ати* т-ра выходящего шрота 110—112°. Масличность шрота 0,65% при влажности 6,04%, содержание металлопримесей 3,8 *мг/кг*, содержание белков (на абсолютно сухое обезжиренное в-во в %): щелочнорастворимых 49,11 и нерастворимых 6,50.

Г. Фрид

19393. Влияние предварительного съема масла с фораппаратов на качество масла и жмыха. Коваленко Н. П., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 7—9

Переработка подсолнечных семян по схеме «фораппарат Коваленко — экспеллер ЕП» показала, что: 1) качество масла (М) предварительного съема по содержанию гидрофильных в-в и цветности не отличается от форчанного и превосходит форпрессовое М; 2) уменьшение растворимости белковых в-в жмыха (при т-ре прессования 95°) в H_2O и 10%-ном р-ре NaCl составляет соответственно 43,2 и 50,0%. Опытами переработки подсолнечных семян по схеме «фораппарат — форпресс ЛЦ — экспеллер ЕП» показано, что: 1) общий процент предварительного съема М составляет 91,54—94,51 (в том числе на фораппаратах в среднем ~ 70,5), а процент окончательного отжима М на экспеллерах 8,46—6,03; 2) масличность экспеллерного жмыха колеблется в пределах 4,80—5,00%; 3) степень денатурации растворимых белковых в-в жмыха незначительно выше, чем при схеме двойного прессования; 4) схема двойного предварительного съема М с применением дешевых и малогабаритных фораппаратов может быть рекомендована для увеличения производительности форпрессовых цехов маслозаводов.

Г. Фрид

19394. Сравнение состава жирных кислот в рапсовом и горчичном маслах. Крейг (Comparison of the fatty acid composition of rapeseed and mustardseed oils. Craig B. M.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 5, 335—339 (англ.)

Найдено, что для полученных экстракцией масел различного происхождения (аргентинское, польское, турецкое, шведское, из штата Монтана, США) и продажного горчичного масла йодные числа меняются в пределах 100,8—123, общее кол-во к-т C_{16} и C_{20} меняется мало (2,7—3,6% для C_{16} и 9,2—13,5% для C_{20}). Кол-во к-т C_{18} меняется в пределах 34,9—64,3%, а к-т C_{22} от 17,8 до 51,9%. Изменения в содержании пальмитиновой, стеариновой, гексадеценовой к-т небольшие. Содержание линоленовой к-ты в турецком рапсовом и горчичном маслах на 6% выше, чем в других образцах.

Г. Мелешкина

19395. Исследование химического состава жирного масла из семян *Sisybrium loeselii*. Чаудхари, Сингх, Ханда (Chemical investigation of the fixed oil of *Sisybrium loeselii* seeds. Choudhari S. S., Singh Het, Handa K. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 1, B45—B46 (англ.)

В масле, извлеченном из семян *Sisybrium loeselii* экстракцией петр. эфиром (выход 29,5%), содержатся к-ты (в %): в жидкой части — олеиновая 31,5, линолевая 52,2 и линоленовая 16,5; в твердой — пальмитиновая 21,72, стеариновая 54,08, арахиновая 20,17 и ненасыщ. 4,5. В неомыляемой части найден β-ситостерин.

Е. Покровская

19396. Масло семян трёх разновидностей семейства *Celastraceae Euonymus japonica, Euonymus alata* и *Euonymus sieboldiana*. **Тояма, Такаи** (ニシキギ科植物 3 種（マサキ，ニシキギ，マユミの種子油）．外山修之 高井英子），油化學， Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 5, 21—24 (японск.)

См. также РЖХим, 1958, 9402

19397. Подыскание заменителя кокосового масла д горячего лужения жести. Форыст, Мадейский Зажицкий («Inmet», zastępczy tłuszcz do ognio wego cynowania blachy. Foryst J., Madejski I Zarzycki I.), Prace inst. Min.-wa hutn., 1955, 7, № 1 11—16 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведены лабор. и полузаводские исследования по подысканию заменителей импортного кокосового или пальмового масел для горячего лужения жести. Показано, что по основным хим. и физ.-хим. показателям и 12 видов испытанных жиров и масел пригодным заменителем является гидрогенизированная смесь состава (вес.%): хлопкового масла 50, подсолнечного масла 40, китового жира 10. Отмечается, что на одном из з-дов масло такого состава (масло «инмет») применяется с 1953 г.

К. З

19398. Влияние ионизирующей радиации на физико химические и органолептические свойства подсолнечного масла. Журавлев К. И., Вопр. питани 1957, 16, № 4, 60—64

Показано, что: 1) облучение подсолнечного масла рентгеновыми лучами ускоряет процесс его самоокисления, причем промежуточные высокоактивные перекиси накапливаются по мере хранения облученных образцов; 2) добавление к маслу перед его облучением 0,1% аскорбиновой и лимонной к-т прерывает цепную р-цию накопления перекисных соединений. Наибольшим противоокислительным эффектом обладает аскорбиновая к-та. Сахароза ускоряет рост перекисных чисел: 3) хранение облученных образцов при пониженной т-ре (3°) не вызывало изменения их вязкости, плотности, коэф. преломления, цвета, запаха и консистенции. Масло с добавлением сахарозы приобрел резкий и неприятный привкус. После 240 дней облучения и хранения при 3° масло не приобретало гемотоксич. свойств.

Г. Фр

19399. Изомеризация двойных связей ненасыщен кислот растительных масел. Сорокин М. Ф., Шувалова А. Н., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 19 вып. 23, 79—86

Изучено влияние катализаторов (К) на изомеризацию (И) и полимеризацию (П) линолевой (I) и линоленовой (II) к-т и льняного масла. Приведены таблицы изменений показателей преломления, кислотн йодных и диеновых чисел, а также содержан конъюгированных C=C-связей при нагревании I и до 200—250° с различными К. Содержание конъюгированных C=C-связей определяли при помощи УФ-спектрофотометрии. Установлено, что К ускоряют проц И, но влияние их на П различно. Zn-пыль ускоряет но, по-видимому, препятствует П, Si-штофф и бен нит, активированный $AlCl_3$, дают более полимеризованные масла. Наибольшую П вызывает кан И происходит и без К при ~250°. При дальнейшем нагревании происходит П изомеризованных к-т. И льняного масла установлено, что скорость И бол скорости П.

В. Крас

19400. Определение осадка в неочищенном льняном масле. Бельгийский метод Baasrode. Де-Конинк, Делакур (Détermination des foots dans l'huile lin brute. Méthode M.B.B. De Coninck P. J., Delcourt J.), Chim. peintures, 1956, 19, № 12, 445— (франц.)

Метод основан на применении флоккулирующ агента — смеси (по объему) 3 ч. дистил. воды с 1 65%-ной HNO_3 — и аппарата типа центрифуги. По полной гомогенизации в каждую склянку Сто вводят 200 *мл* исследуемого льняного масла, приб ют 1,4 *мл* реактива и перемешивают 30 мин. в сме теле Вагнера со скоростью 32 об/мин при 25°. Не ленно после этого пробы охлаждают до 15—17°,

ляют ими грушевидные пробирки до 100 *мл* и центрифугируют образцы 30 мин. со скоростью 1500 об/мин при 15—17°. Определяют объем осадка, приведенный графически (при помощи диаграмм) к условиям влажности 0%. Б. Шемякин

19401. **Рафинация различных масел на масложировых предприятиях Китайской Народной Республики.** Шмидт Е. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 40—42

Описаны схемы и технологич. режимы рафинации различных масел и жиров: 1) периодич. способа рафинации хлопкового масла без гидратации, способа непрерывной его рафинации с гидратацией перед нейтр-цией; 2) рафинации соевого масла щелочью в смеси с солевым р-ром; 3) процесса осветления масла из рисовых отрубей водородом, выделяемым при р-ции Zn с H_2SO_4; 4) рафинации свиного, говяжьего и бараньего жиров для пищевых целей и 5) рафинации кокосового масла. Г. Фрид

19402. **Некоторые особенности щелочной нейтрализации растительных масел (жиров).** Шмидт А. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 18—24

Изложены теоретич. представления об условиях образования монослоев и пленок в процессе взаимодействия жиров и щелочей, о влиянии различных факторов (т-ры, наличия фосфатидов, белков, стеринов, госсипола и др.) на структурообразование пленок, о механизме сопряженного (колл.) растворения и влиянии межмолекулярного притяжения растворяющего (эмульгатора) и растворяющегося в-в, степени их мол. сродства, строения углеводородного радикала, наличия двойной связи, природы и расположения полярных групп. Рассмотрен вопрос о скорости каталитич. омыления и мылообразования применительно к омылению жиров и каталитич. действии некоторых органич. соединений в этих процессах, а также зависимость интенсивности мылообразования и омыления триглицеридов от конц-ии и избытка щелочи, кислотности исходного масла, содержания примесей и т. д. Описан механизм существующих методов щел. рафинации хлопкового масла, причины недостаточного эффекта его осветления и значительных отходов и потерь масла и внесены практич. предложения по улучшению процесса его рафинации. Г. Фрид

19403. **Построение тройной диаграммы: «нейтральный жир — мыло — вода».** Прево (Tracé d'un diagramme ternaire, graisse neutre savon — eau. Prevot A.), Rev. franç. corps gras, 1956, 3, № 12, 852—857 (франц.)

Приведены таблицы и тройная фазовая диаграмма: «нейтр. жир — мыло — вода» применительно к условиям рафинации жиров. Описаны методы работы и анализа и практич. значение диаграмм фазового равновесия. Ф. Неволин

19404. **Техника дозировки и регулирования в мыловаренной и жироперерабатывающей промышленности.** Гофман (Dosier- und Regeltechnik in der seifen- und ölverarbeitenden Industrie. Hoffmann H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 15, 421—423 (нем.)

Приведены схемы различных процессов в масложировой пром-сти с размещением применяемых дозирующих аппаратов: схема непрерывного разложения соапстока с дозировочной машиной для подачи соапстока и серной к-ты в смеситель; схема непрерывнодействующей установки по нейтр-ции жиров с дозировкой подачи жира и щелочи в реакционный сосуд; схема непрерывной обработки масел отбельными землями с дозировкой компонентов; схема установки для автоматич. дозировки и смешения трех различных видов масел, а также установки по дозировке 10 компонентов (жиров и основных материалов) при непрерывном произ-ве маргарина. Общий вид и краткое описание дозировочной машины высокого давления с двумя дозирующими насосами и дозировочной машины для 4 компонентов с пневматически управляемой регулировкой числа оборотов. Г. Фрид

19405. **Реологические свойства технического лецитина.** Янчик (Rheologické vlastnosti technického lecithinu. Jančík Vladimír), Průmysl potravin, 1956, 7, № 7, 313—315 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

19406. **Химический состав лузги семян подсолнечника.** Лишкевич М. И., Репина Г. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 9—12

Исследованы образцы семян трех селекционных сортов подсолнечника: низкомасличного сорта старой селекции А-41 и высокомасличные сорта ВНИИМК 6540 и 8931. Лузжистость воздушно-сухих семян этих сортов составила соответственно (в %): 39,6; 25,0 и 22,4, а масличность на сухое в-во (в %): 37,62; 48,10 и 50,06. Микрофотографии срезов лузги в поляризованном свете показали, что лузга семян сорта А-41 имеет наибольшую толщину с четко обозначенными пучками волокнистого слоя, обусловливающими ее прочность. Аналитически показано, что: 1) лузга семян сортов 6540 и 8931 содержит больше жира, общей золы, фосфора, азота, безазотистых экстрактивных в-в, растворимых в воде углеводов и лигнина (~ 2%) и меньше клетчатки и целлюлозы, чем лузга сорта А-41. Кол-во гемицеллюлоз и пентозанов в лузге семян всех сортов почти одинаковое; 2) состав лузги семян сорта 8931 близок к среднему составу шелухи семян хлопчатника; 3) неочищ. жир, извлеченный из лузги указанных сортов семян серным эфиром, содержит 15—22% неомыляемых. Г. Фрид

19407. **Морские животные, используемые в производстве жиров, способы их обработки и применение в питании.** Гоаско (Animaux marins utilisés par les industries des corps gars et traitements appliqués en vue de leur utilisation dans l'alimentation humaine. Goascoz Raoul), Bull. Soc. scient. hyg. aliment., 1957, 45, № 4-6, 99—106 (франц.)

Производство рыбьего жира прессованием, экстракцией и комбинацией прессования с экстракцией; жир морских млекопитающих; жиры, экстрагируемые из печени; обработка после экстракции (рафинация, каталитич. гидрогенизация, мол. дистилляция). А. Емельянов

19408. **Технология производства животных жиров.** Пье (Technologie des graisses animales (animaux terrestres). Pied Olivier), Bull. Soc. scient. hyg. aliment., 1957, 45, № 4-6, 89—98 (франц.)

Мировое произ-во животных жиров в 1953, 1954 и 1956 гг. Хим. характеристика и биологич. происхождение. Классификация жиров животного происхождения. Твердые и жидкие животные жиры. Применение животных жиров в питании. А. Емельянов

19409. **Простой удобный прибор для извлечения витаминизированного жира из рыбьей печени.** Саха (A simple scientific fish — liver oil extractor for production of A — vitaminised oil. Saha K. C.), Indian J. Fish., 1956, 3, № 2, 294—298 (англ.)

Прибор (дана схема) для получения рыбьего жира непосредственно рыбаками (при дальнейшей обработке на предприятиях) представляет собой металлич. сосуд диаметром и высотой цилиндрич. части 45,7 *см* с конич. верхом. Вверху имеется загрузочный люк диам. 15,2 *см*, в крышке которого имеется труба для выхода пара. В нижней части прибора, конструктивно составляя единое целое, имеется парообразователь, с диам. 45,7 *см* и высоту 22,8 *см*. В приборе имеются мерные стеклянные трубки, предназначенные для спуска и

заливания воды, для выпуска извлеченного жира. Отмечается легкость в эксплуатации, невысокая стоимость, портативность прибора, высокое качество получаемого жира. Емкость 2,27—45,4 *кг* свежей печени.
Б. Хомутов

19410. По поводу исследования температур плавления и затвердевания свиного топленого жира. Радоничич, Вайич (Прилог познавањр тачке топљења и очвршћавања свињске масти. Радоничић С., Вајић Б.), Гласник Хиг. ин-та, 1956, 5, № 1-2, 85—89 (сербо-хорв., рез. нем.)

В результате исследования 58 образцов свиного жира установлена т-ра плавления (36,9 ± 2,9°) и т-ра застывания (24,7 ± 1,6°).
А. В.

19411. Состав жирных кислот животного жира. Влияние травяного корма. Даль (Die Fettsäurezusammensetzung der Schlachttierfette. Einfluß des Grasfutters. Dahl Olle), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1957, 106, № 2, 81—95 (нем.)

Описано жировое сырье. Приведена методика опытов, аналитич. определения хим. констант и расчет дистилляции. Установлено, что состав жирных к-т жира крупного рогатого скота (РС) и телят не зависит от корма животных. Жир взрослого РС богаче олеиновой и беднее стеариновой к-той по сравнению с жиром молодняка. Состав жира лошади зависит от корма. Почечный и подкожный жир лошадей в противоположность жиру РС и свиней содержит значительное кол-во линоленовой к-ты, содержание которой при зеленом корме возрастает с 5 до 12%. Лошадиный жир содержит 8 мол.% линолевой к-ты, свиной смальц и шпиг содержит ее ~6,5%, подкожный жир РС 4%. Стеариновая к-та содержится в лошадином жире 5 мол.%, в молодняке РС 10%, в шпике 12%. Подкожный жир РС отличается высоким содержанием гексадеценовой к-ты (13 мол.%). Содержание олеиновой к-ты у всех жиров колеблется от 30 до 45 мол.%, пальмитиновой от 27 до 35%, миристиновой от 2,5 (свиной смальц) до 7% (лошадиный жир).
Г. Ш.

19412. Разработка методов надлежащего использования отбросных жиров — утилизационного, канализационного и из кожевенного производства. Гавенда, Невядомский (Opracowanie metod właściwego wykorzystania tłuszczów odpadowych utylizacyjnych, kanałowych i pogarbarskich. Gawenda F., Niewiadomski H.), Pr. Gł. Inst. Przem. Roln., 1953, 3, № 3, 35—39 (польск.; рез. русск., франц.)

Рекомендована обработка таких жиров перегретым водяным паром после предварительного отстаивания их и последующей рафинации серной к-той. В нагретый до 180—190° жир вводят перегретый пар (300—325°) в течение 3 час. в кол-ве 0,5 *кг* на 1 *кг* жира. Мыло, приготовленное из жиров, обработанных указанным образом, не имеет запаха.
A. Wielopolski

19413. Изменение каротина в говяжьем жире при хранении. Лапшев Ю., Мясная индустрия СССР, 1957, № 3, 49—51

Изучено влияние предварительной обработки говяжьей жировой ткани (Т) на изменение содержания каротина (I) в вытопленном жире (Ж) и появление зеленоватого оттенка при длительном хранении Ж при минусовых т-рах. Обработка Т молочной и уксусной к-тами приводит к быстрому изменению цвета Ж и снижению кол-ва I (61,4—54,7%). Обработка Т смесью равных объемов 0,5% водн. р-ра сахара и 0,5% водн. р-ра аскорбиновой к-ты способствует появлению зеленоватого оттенка у Ж к 16 месяцам хранения. Охлаждение Т в воде ухудшает сохранность I. Положительный эффект при хранении дает обработка Т 1%-ным водн. р-ром пищевой соды. При хранении Ж, вытопленного в производственных условиях, с момента появления в Ж зеленоватого оттенка он еще 6—8 месяцев хранения в тех же условиях остается пригодным в пищу. Изменение содержания I при хранении Ж при —18° происходит на ранней стадии хранения и предшествует росту перекисных чисел. Данные опытов представлены в таблицах.
А. Войцеховская

19414. Биологические причины порчи жиров. Бомар (Biologické příčiny kažení tuků. Bomar M.), Průmysl potravin, 1957, 8, № 4, 202—203 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Причины порчи жиров хим. и физ.-хим. р-ции и биохим. процессы, катализаторами которых являются ферменты микроорганизмов (М). Быстрее всего М вызывают порчу масла и эмульгированных жиров. *Pseudomonas fluorescens* расщепляет эмульгированные жиры до 90—95%, а также вызывает образование желто-зеленых пятен. Плесени являются причиной изменения цвета, вкуса и аромата жиров; они способствуют образованию кетонов и β-окислению жиров. Некоторые плесени вызывают также α-окисление. Стерильные пищевые жиры в процессе их переработки часто обсеменяются М. Источником обсеменения М являются: крахмал, эмульгатор, соль, вода, произ-во в открытых машинах, пергаментная бумага и пр.
Я. Слиха

19415. Зависимость перекисных чисел жиров, окисленных в токе воздуха, от противоокислителей. Картха (Effect of antioxidants on the peroxide value of fats autoxidizing in air. Kartha A. R. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 5, B220—B222 (англ.)

Показано, что противоокислители, добавленные в соответствующих кол-вах к жирам, окисленным на воздухе, не только препятствуют поглощению кислорода, но и разрушают уже образовавшиеся перекиси.
И. Вольфензон

19416. О противоокислительном действии меланоидинов. Сообщение 3. Иваинский, Францке (Zur antioxydativen Wirksamkeit der Melanoidine. 3. Mitt. Iwainsky H., Franzke Cl.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, 52, № 6, 129—133 (нем.)

Изучено антиокислительное действие нескольких фракций меланоидиновых препаратов (М), полученных растворением 12,5 *г* гликоколя и 50 *г* глюкозы в 75 *мл* дистил. воды и 6-часовым нагреванием с обратным холодильником на масляной бане. Р-р разбавляют до 250 *мл* дистил. водой и на холоду экстрагируют этилацетатом до отрицательной р-ции на оксиметилфурфурол. Экстракт сушат под азотом в вакууме (3-я фракция). Фракция 2 — желтый порошок, полученный после выпаривания обезвоженного бутанольного экстракта. Обезвоженный М выпадает в виде коричневого порошка (1-я фракция). Хроматографич. анализ показал, что 1-я фракция содержит колл. часть и гликозил — гликокол, 2-я фракция — непрореагировавшие исходные компоненты, применяемые для получения М, и соединение с высоким *Rf* — очевидно, продукт эпимеризации глюкозы, 3-я фракция — главным образом оксиметилфурфурол. 1-я и 3-я фракции разбавляют водой до 250 *мл* и по 4 *мл* р-ра добавляют к 100 *г* растопленного маргарина, который затем хранят на рассеянном свете при ~20°. Наиболее эффективны необработанные М. Компоненты 2-й фракции обладают слабыми антиокислительными свойствами. Показано, что М эффективнее других антиокислителей в кексах. Исходная смесь для получения М (гликокол-глюкоза), добавленная к тесту до его выпечки, обладает тем же антиокислительным действием, что и М. Сообщ. 2 см. РЖХим, 1956, 56470. А. Войцеховская

19417. Стабилизация растительных жиров пряностями. Часть III. Сетхи, Аггарвал (Stabilization of edible fats by spices. Part III. Sethi S. C., Aggar-

wal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 4, 181—182 (англ.)

Испытано антиокислительное действие на свиной жир экстрактов куркумы, сухого имбиря, листьев корицы, плодов мускатного ореха, лука, чеснока и черного перца. Наибольшей активностью обладает желтый порошок, выделенный из лука. Часть II см. РЖХим, 1957, 59310. Г. Молдованская

19418. **К вопросу гидрирования масла масличной китайской редьки.** Череп В. И., Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, 27, 57—59

Указано, что масло китайской редьки (*Raphanus sativus chinensis oleiferus* L.) в отличие от масел других крестоцветных легко гидрируется при 240° в присутствии Cu-Ni-катализатора (из расчета 0,15% Ni по отношению к весу масла). В. Красева

19419. **О составе и некоторых свойствах неомыляемых, получающихся в производстве синтетических жирных кислот.** Постольный А. Н., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 30—32

Исследован состав неомыляемых (Н-1), выделяемых в производственных условиях при отстаивании в автоклаве омыленного щелочью окисленного парафина, и неомыляемых (Н-2), получаемых отгонкой с паром из отстоявшегося и подвергнутого затем термич. обработке мыла. Установлено наличие в неомыляемых, в особенности в Н-2, большого кол-ва кислородных соединений (до 60%), притом больше спиртов, чем кетонов. Указано на нецелесообразность направления Н-2 на повторное окисление с парафином до предварительного выделения содержащихся в них спиртов или кетонов, могущих служить сырьем для получения продуктов спец. назначения (в частности, для произ-ва моющих средств). Указано также, что повторное окисление без выделения спиртов или кетонов целесообразно производить только в отношении Н-1. Г. Фрид

19420. **Пути развития процессов окисления парафиновых углеводородов.** Цисковский В. К., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 8, 24—26

Для создания крупного товарного произ-ва жирных к-т, спиртов, кетонов и др. кислородсодержащих в-в технологич. процесс действующих з-дов по окислению парафина должен быть изменен: 1) введением поточности и автоматизации произ-ва с использованием дешевых сырьевых источников (напр., жидких парафинов, получаемых при депарафинизации дизельных фракций из различных нефтей), 2) комплексной переработкой всех продуктов окисления в ценные материалы и в-ва. А. Н.

19421. **Применение электронной микроскопии для исследования жиров и масел. II.** Кауфман, Гулинский, Фогельман (Anwendung der Elektronen-Mikroskopie auf dem Fettgebiet. II. Kaufmann H. P., Gulinsky E., Vogelmann M.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 7, 522—525 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны результаты применения обыкновенного и электронного микроскопов для изучения кристаллизации, происходящей в тонких пленках высыхающих масел. Приведены многочисленные микрофотографии, рентгенограмма и кривая поглощения, снятая в области 300—700 A. Часть I см. РЖХим, 1956, 79676. Г. Шураев

19422. **Влияние количества мочевины и растворителя на селективность процесса фракционирования жирных кислот хлопкового масла.** Кац Б. А., Маркман А. Л., Докл. АН УзССР, 1957, № 4, 45—50 (рез. узб.)

Изучалось влияние кол-ва мочевины (I) и этилового спирта (II) на фракционирование жирных к-т (III) хлопкового масла. Максим. селективность наблюдается при соотношении: III : I : II = 1,0 : 2,19 : 5,9. Фракция, получаемая из фильтрата с йодным числом (ЙЧ) 168, дает хорошие пленкообразователи; фракция из осадка с ЙЧ 70 пригодна для приготовления хозяйственного мыла. Для вычисления степени селективности (K) фракционирования III предложена следующая ф-ла $K = 1-(a+б+в)/100$, где a — содержание линолевой к-ты во фракции осадка, $б$ — содержание насыщ. III во фракции фильтрата, $в$ — содержание олеиновой к-ты во фракции фильтрата. Н. Соловьева

19423. **Практические указания к методу определения роданового числа.** Выкыпел (Praktische Winke zur Rhodanzahlbestimmung. Wykypiel Franz), Melliand Textilber., 1956, 37, № 8, 972—974 (нем.)

Описаны ускоренные и упрощенные методы определения роданового числа ненасыщ. жиров и масел, а также приготовления требующихся для этого р-ров. Л. Беленький

19424. **Хроматографическое разделение глицеридов масла *Calophyllum wightianum*.** Васудеван-Наир, Варьер (Chromatographic segregation of the component glycerides in the oil of *Calophyllum wightianum*. Vasudevan Nair K., Varier N. S.), Bull. Centr. Res. Inst. Univ. Travancore, 1955, A4, № 1, 23—26 (англ.)

Проведено хроматографич. разделение глицеридов в масле *Calophyllum wightianum* на колонке (h 152,4 *мм*) с окисью алюминия. Адсорбент наносят на колонку из делительной воронки в виде суспензии в петр. эфире, которую пропускают со скоростью 200 *мл/час*. 3,1 *г* масла растворяют в 50 *мл* петр. эфира и этот р-р проводят через колонку с постоянной скоростью. После этого проводят 300 *мл* петр. эфира. Когда весь р-ритель профильтруется, колонку спрессовывают давлением и разрезают на 5 равных частей. Каждую часть переносят в смесь ацетона и петр. эфира (1 : 1) и перемешивают; окись алюминия отфильтровывают, промывая в каждом случае тем же р-рителем. Р-ритель отгоняют и определяют вес каждой фракции. Фракции нумеруют сверху вниз. Таким образом получено 6 фракций с йодными числами: 139,5; 120,0; 119,5; 112,4; 88,4; 67,3. Следовательно, ненасыщ. высшие глицериды с бóльшим числом двойных связей адсорбируются в верхней части колонки, с меньшим числом двойных связей — в нижней части колонки или не адсорбируются и вымываются петр. эфиром. Определено возможное число двойных связей у глицеридов в каждой фракции (от 5 до 2). Т. Рудольфи

19425. **Изучение амидов жирных кислот. I. Получение и свойства.** Кауфман, Скиба (Zur Kenntnis der Fettsäureamide I: Herstellung und Eigenschaften. Kaufmann H. P., Skiba K.— J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 5, 340—344 (нем.)

Обзор. Библ. 60 назв. Г. Ф.

19426. **Определение насыщенных кислот в малых количествах жиров или смеси жирных кислот.** Сетхи, Картха (Direct estimation of saturated acids in small amounts of fats or mixed fatty acids. Sethi A. S., Kartha A. R. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) 15, № 2, B103—B105 (англ.)

Образцы различных жиров весом в 5 *г* и 1 *г* окисляют р-ром $KMnO_4$ в смеси CH_3COOH-ацетон, продукты окисления обрабатывают конц. р-ром КОН в спирте, удаляют спирт и сухое мыло растворяют в ~ 100 *мл* воды, нейтрализуют свободную КОН с помощью разб. H_2SO_4 (фенолфталеин), добавляют избыток аммиака и доливают до 250 *мл*, после чего анализ ведут, как это делают при выполнении определения насыщ. к-т по Бертраму. Опыты показали возможность уменьшения навесок исследуемого жира до 0,5—1 *г*. Окисление нейтр. жира или смеси к-т, выделенных из него, дает одинаковые результаты. На чистом образце стеариновой к-ты показано, что в дан-

ных условиях обработки не происходит окислительного разложения высших жирных к-т. Г. Молдованская

19427. Пищевые жиры из растительных масел.— (Edible fats from vegetable oils.—), Fluid Handling, 1956, № 79, 210—212 (англ.)

19428. Влияние лимонной, винной и молочной кислот на вкус маргарина. Круликовский, Невядомский (Wpływ kwasu cytrynowego, winowego i mlekowego na smak margaryny. Królikowski W., Niewiadomski H.), Pr. Gł. Inst. Przem. Roln., 1953, 3, № 3, 40—42 (польск.; рез. русск., франц.)

Обсуждается влияние лимонной (I), винной (II) и молочной (III) к-т на вкус водн. маргарина (М). I и II не имеют положительного влияния на вкус М; III, прибавляемая в кол-ве 0,03—0,06% к несоленому М и 0,06—0,09% к соленому М, положительно влияет на его вкус. В состав основы исследуемого М входят отвержденные арахидное и кокосовое масла, жидкое соевое масло и саломас. Добавка III отрицательно влияет на устойчивость М и ускоряет возрастание перекисного числа. Указано, что, несмотря на улучшение вкуса, добавление III к М нецелесообразно, вследствие уменьшения устойчивости М. A. Wielopolski

19429. Зависимость консистенции маргарина от состава жировой основы. Круликовский, Невядомский (Zależność konsystencji margaryny od składu osnowy tłuszczowej. Królikowski W., Niewiadomski N.), Pr. Gł. Inst. Prezm. Roln., 1953, 3, № 3, 24—34 (польск.; рез. русск., франц.)

Описаны методы исследования консистенции (К) жиров. Установлено, что пенетрометрич. методы лучше всего соответствуют практич. целям. Даны графики, показывающие зависимость К отвержденных сурепного и арахидного масел от т-ры определения и т-ры плавления и К смесей от содержания жидкого сурепного и кокосового масел и от т-ры плавления смеси. Графически представлена зависимость последней от состава смеси. Установлено, что К жировых смесей обратно пропорциональна содержанию низкоплавящегося компонента. A. Wielopolski

19430. Масляные растворы каротина и их применение. Рехович, Ярмолович (Olejowe roztwory karotenu i ich zastosowanie. Rechowicz K., Jarmołowicz. H.), Pr. Gł. Inst. Przem. Roln., 1953, 3, № 3, 1—12 (польск.; рез. русск., англ.)

Описано получение масляных р-ров каротина (I), результаты исследования поведения их, маргарина и сливочного масла, окрашенных р-рами I, в зависимости от конц-ии I и условий хранения. I извлекался из моркови растительными маслами: буковым, ореховым (из лесных орехов) (ОМ); рафинированным арахидным (АМ) и рафинированным сурепным. Потери I при хранении в течение 4 месяцев в конц. р-рах выше, чем в разб. Стабилизирующее действие CO_2 на каротиноиды незначительно. Облучение солнечным светом уменьшает устойчивость р-ров I и масел. Потери I в р-рах по истечении 4 месяцев хранения составляли 75%. Добавка противоокислителя — этилового эфира галловой к-ты (II) уменьшила потери I в р-рах, но не задержала возрастания КЧ в рафинированных маслах. Маргарин (М) как окрашенный, так и неокрашенный при хранении, в течение 3—5 месяцев при 0° в темноте, не подвергался значительным органолептич. изменениям. В облучаемом М наблюдались более заметные изменения. В М, окрашенном р-ром I в ОМ и в БМ с добавкой 0,01% II, наблюдались наименьшие изменения. Окрашенное и неокрашенное облучаемое сливочное масло (СМ) подвергалось органолептич. изменениям уже по истечении 14 дней. Окрашивание СМ понижает степень прогорклости и кислотности. Самые низкие потери проявляет СМ, окрашенное р-ром I в АМ. A. Wielopolski

19431. Неомыляемые вещества жиров, подвергнутых длительному нагреванию. Торрес, Тринкезе, Эмеран Фоли, Карабинос (Non-saponifiables from deep-fry fats. Torres Dolores, Trinchese Tomi, Emeran Foley, Karabinos J. V.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1956, 49, 205—20[illegible] (англ.)

Предположено, что в условиях обжаривания продуктов стерины, входящие в состав жиров, могут дегидрогенизироваться в ароматич. полициклич. соединения, относящиеся к холантренам и являющиеся канцерогенными. Проверкой этих положений и является настоящее исследование. При исследовании наиболее применяемых жиров после интенсивного обжаривания в их присутствии различных пищевых продуктов (при 175—185° в течение нескольких сот часов) установлено, что стерины изменяются. Вопрос о канцерогенной активности этих в-в не выяснен. Б. Хомутов

19432. Получение синтетических твердых восков типа ИГ-воска ОР. Гылыбов (Получаване на синтетични твърди восъци от типа на ИГ-вакс ОР. Гълъбов Г.), Химия и индустрия, 1957, 29, № 4, 11—15 (болг.)

Бурый уголь после сушки (до 12% влаги) и измельчения (до размеров горошин) экстрагируют горячей смесью спирт-бензол (5 : 1), удаляют р-ритель и остаток (после сушки при 100—110°) обрабатывают той же смесью на кипящей водн. бане. Остаток отфильтровывают (фильтрат содержит смолы, которые могут найти применение в произ-ве лаков), сушат 2 часа при 80—110° и затем обрабатывают хромовой смесью. После этого остаток промывают кипящей водой, обрабатывают известковым молоком, промывают, сушат и этерифицируют при 115—120° глицерином. Выход 1,5% (к сухому углю). На основе проведенных опытов дана производственная схема получения воска. А. Мари[illegible]

19433. Получение и исследование искусственного Х-воска. Бюшер (Modelluntersuchungen zur X-Wachsbildung. Büscger K. E.), VDE. Fachber, 195[illegible], 18, № 1, 24—28 (нем.)

Приводятся результаты по получению искусственного Х-воска путем полимеризации чистых минер. масел в электроразрядах в атмосфере водорода или в присутствии кислорода. Дается сравнение искусств. и естественного Х-воска. При выборе средств для пропитки изоляции кабелей рекомендуется отдавать предпочтение в-вам, образующим под действием разрядов м[illegible] большое кол-во полимеризата с низким содержанием O_2. Б. Энгл[illegible]

19434. О константах неочищенного горного воска и их использовании при оценке качества продукта. Часть I, II. Шак, Фёдиш (Über die Kennzahlen des Rohmontanwachses und ihre Auswertung für die Qualitatsbeurteilung I: Bestimmung der Kennzahlen II Auswertung der Kennzahlen. Schaack W., Födisch D.), Fette, Seifen, Anstrichmittel., 1957, [illegible] № 1, 30—35; № 4, 209—213 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

I. Изложены общеизвестные и новые методы определения характерных констант горного воска.

II. Анализами ряда проб выявлена зависимость между составом неочищ. горного воска и его характерными константами. Эта зависимость выражена в виде ур-ний и номограммы, при помощи которой, при знании только некоторых констант, можно уже судить о колич. содержании восков, смол и асфальтов в исследуемой пробе. Н. Гарден[illegible]

19435. Добавки, улучшающие качество туалетного мыла. Вебер (Verbessernde Zusätze für Feinse[illegible]

Weber K. L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 6, 128; № 7, 152 (нем.)

Дан обзор дерматологич. (сорбит, дермолан, олеилизальбиновокислый натрий), фосфатных (гексатрен, калгон), дезодорирующих и дезинфицирующих (хлорофиллин, ралубен, гексахлорофен), хим. и прочих добавок, улучшающих качество туалетных мыл. Приведены их свойства и дозировка. Указаны стабилизаторы мыла (тиосульфат Na, моно- и дифенилгуанидин, роданид аммония, родановые соли натрия и серебра, $ZnCl_2$, N-фенил-N'-циклогексилтиомочевина, *н*-фенил-N'-циантиомочевина и др.) и способы их применения. Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1958, 2728. Г. Шураев

19436. Хозяйственное мыло с мерзолятом. Пилиховский (Mydło gospodarcze z dodatkiem mersolanu. Pilichowski B.), Pr. Gł. Inst. Przem. Roln., 1953, 3, № 3, 43—46 (польск.; рез. русск., англ.)

Описано произ-во мерзолятов (I) и их свойства. Обсуждаются методы оценки детергентов и новейшие воззрения на процесс стирки. Моющий эффект смеси мыло-I, содержащей до ~ 45% I, немногим выше, чем у мыла. Содержание NaCl в I вызывает расслоение и отпотевание мыла (содержание I ~ 11%).
A. Wielopolski

19437. Определение количества диспергированного известкового мыла. Бекер (The measurement of lime-soap dispersion. Becher Paul), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, 29, № 7, 815—818 (англ.)

Приготовляют 0,3%-ный р-р анализируемого мыла и искусств. жесткую воду, растворяя в отдельности в 1 *л* дистил. воды 45 *г* $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 40 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, и оба р-ра смешивают. Определение проводится при 27°. Приготовленный 0,3%-ный р-р мыла разбавляют (при 27°) с целью получения р-ров с конц-ией 0,20; 0,15 и 0,10%. По 10 *мл* каждого р-ра переносят пипеткой в пробирки 20 × 150 *мм*, прибавляют по 10 *мл* жесткой воды и немедленно фильтруют через стеклянную вату в конич. колбу емк. 125 *мл*. Пробирку споласкивают 10 *мл* дистил. воды, промывают ею фильтр, присоединяя ее к основному фильтрату. Прибавляют 10 капель метилоранжа и титруют 0,008 н. р-ром HCl. Для более четкого установления конца титрования прибавляют к р-ру 10 *мл* этанола. Одновременно 10 *мл* первоначального р-ра помещают в такую же колбу, разбавляют приблизительно до 50 *мл* и титруют, как указано выше. Кол-во известкового мыла в процентах, находящегося в грубодисперсном состоянии (X), вычисляют по ф-ле $X = (v_0 - v)100/v_0$, где v_0 — кол-во к-ты, израсходованной на титрование 10 *мл* исходного р-ра, и v — кол-во к-ты, израсходованной на титрование фильтрата. Ошибка определения ±3%. Работать следует со свежим р-ром мыла. Приведены результаты исследования некоторых мыл. Ф. Неволин

19438. Появление чешуи на туалетном мыле. Рейхман (Apariţia solzilor la săpunurile de toaletă. Reichman Daniel), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 4, 27—28 (рум.)

Указаны некоторые причины, вызывающие образование чешуек на поверхности туалетного мыла. Для их устранения рекомендовано точное соблюдение рецептуры в отношении жирных к-т, применение кокосового масла ⩽ 12%, содержание электролитов в мыле ⩽ 0,3% и прессование его лишь через 24 часа после сушки. А. Марин

19439. Недостатки и проблемы при производстве натриевых мыл. Фок (Mängel und Probleme bei Natronseifen. Fock Milos M.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 14, 389—391 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано, что прогоркание мыл вызывается неправильной жировой рецептурой, наличием в них неомыленного жира и металлов. В рецептуру не должны входить высыхающие и полувысыхающие жиры, должны отсутствовать сильно прогоркшие жиры, в частности жиры соапстока. Указано, что металлы могут попадать в мыло при хранении в железных резервуарах жиров с большой кислотностью, а также при штамповке мыла, особенно при обильном смачивании его р-ром NaCl. Отпотевание мыла вызывается наличием большого кол-ва свободной соли, но может происходить также и по другим причинам. Ф. Неволин

19440. Немецкая промышленность моющих средств в 1956 г. и обзор исследовательских работ. Маннек (Die deutsche Seifen- und Waschmittelindustrie im Jahre 1956 und Rückschau auf die Forschung. Manneck H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 26, 764—765 (нем.)

В 1956 г. потребление мыла в ФРГ составляло 2,182 *кг* на душу населения (в том числе 779 *г* туалетного), а потребление всех моющих средств на душу населения составляло 9,5 *кг*. Продукция пром-сти моющих средств составляет 5% по отношению ко всей хим. пром-сти. Ф. Неволин

19441. Завод синтетических моющих средств в Бельгии.— (Detergent plant in Belgium.—), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 4, 50—51, 55 (англ.)

19442. Состав и свойства современных синтетических моющих средств. Шон (Détermination de formule et rendement des détergents synthétiques modernes. Schon F.), Prod. pharmac., 1957, 12, № 6, 381—385 (франц.)

История развития синтетич. моющих средств, области их применения, рецептуры и роль каждого компонента, входящего в современные синтетич. моющие средства. Ф. Неволин

19443. Химическая структура и свойства некоторых неорганических и органических детергентов. Морено-Кальво (Constitución quimica y propiedades de algunos codetergentes y detergentes. Moreno Calvo J.), Rev. cienc. apl., 1957, 11, № 1, 1-14 (исп.)

Обзор. Библ. 180 назв. И. Гонсалес

19444. Терминология и классификация поверхностноактивных веществ. Хинтермайер (Terminologie und Einteilung der grenzflächenaktiven Stoffe. Hintermaier A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 5, 369—370 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

19445. Синтетические моющие средства из животных жиров. VIII. Взаимодействие жирных кислот и спиртов с окисью этилена. Ригли, Смит, Стертон (Synthetic detergents from animal fats. VIII. The ethenoxylation of fatty acids and alcohols. Wrigley A. N., Smith F. D., Stirton A. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 1, 39—43 (англ.)

Исследованы поверхностноактивные и другие свойства продуктов. Р-ции конденсации окиси этилена с лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, монооксистеариновой, 9,10-диоксистеариновой к-тами, а также со спиртами (додеканолом, тетрадеканолом, гексадеканолом, октадеканолом, *m*-ксилилоктадеканолом и олеиловым) в присутствии 0,5% K_2CO_3 в случае жирных к-т и в присутствии 0,5% KOH в случае спиртов. Т-ра р-ции 185°. Продукты конденсации (ПК) окиси этилена со спиртами более растворимы, чем ПК с жирными к-тами. При ~ 20° при содержании в среднем 10 молекул окиси этилена 0,25%-ные р-ры ПК додеканола, тетрадеканола, олеилового спирта и монооксистеариновой к-ты прозрачны. При тех же условиях р-ры ПК лауриновой, миристиновой, олеиновой и диоксистеариновой к-т слегка мутные; ПК пальмитиновой, стеариновой, фенилстеариновой к-т еще более мутные. Для ПК додеканола, тетрадеканола, гексадеканола, октадеканола и олеилового спирта точка помутнения 88, 75, 74, 68 и

57° соответственно. Точка помутнения ПК насыщ. к-т возрастает при увеличении мол. веса. Поверхностное и межфазное натяжение больше для 0,1%-ного р-ра более высокомолекулярных к-т и спиртов. У р-ров ПК спиртов поверхностное натяжение выше, чем у р-ров ПК к-т. Все ПК давали небольшую и малоустойчивую пену при испытании 0,25%-ного р-ра в жесткой воде при 60° и обладали хорошей моющей способностью в 0,25%-ной конц-ии как в чистом виде, так и с наполнителями. Наилучшими были наполненные ПК олеиновой к-ты и окси-, диокси- и фенилстеариновые к-ты. Часть VII см. РЖХим, 1957, 73079

19446. **Методы анализа синтетических детергентов. Руис-Крус** (Métodos de análisis para detergentes sintéticos. Ruiz Cruz J.), Grasas y aceites, 1956, 7, № 5, 243—250 (исп.; рез. франц., англ., нем.)

Качественный и колич. методы анализа синтетич. детергентов и их смесей. Библ. 90 назв. И. Гонсалес

19447. **Новые взгляды на моющие средства. Битти** (Revised ideas on detergents. Beattie George B.), Dairy Engng, 1957, 74, № 7, 197—202, 212 (англ.)

Рекомендуется к моющим средствам, применяемым для мытья посуды, добавлять в небольшом кол-ве поверхностноактивные в-ва, которые повышают моющий эффект и позволяют снизить конц-ию каустич. соды или совершенно исключить ее из смеси щел. моющих в-в. Для повышения бактерицидности моющих р-ров рекомендуется вводить в них четвертичные аммониевые соединения. Ф. Неволин

19448. **Роль моющего средства в моющем процессе. Швердтнер** (Die Rolle der waschaktiven Substanz in Waschprozeß. Schwerdtner Herbert), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, 6, № 8, 371—375 (нем.)

Изучена адсорбция моющего средства (МС) при различной р-ции среды в моющей ванне, в присутствии загрязнений, а также влияние на адсорбцию полифосфатов. Показано, что в нейтр. среде при 65° только ~ 30% МС (алкилсульфата) находится в связанном состоянии, причем относительное кол-во адсорбированного МС мало зависит от конц-ии. В щел. среде при pH 11 резко повышается адсорбция МС, напр. в конц-ии 0,5 *г/л* связано 65% МС. Максим. абс. кол-во адсорбированного МС наблюдается при конц-ии 1,5 *г/л*. В присутствии загрязнений повышается кол-во адсорбированного МС даже в нейтр. среде. Прибавление полифосфатов повышает кол-во связанного МС. Ф. Неволин

19449. **Коллоиднохимические процессы при мытье и стирке растворами истинных мыл и синтетических моющих средств. Бергвейн** (Kolloidchemische Vorgänge bei Waschprozessen im Vergleich zwischen Lösungen echter Seifen und synthetischen Waschmitteln. Bergwein Karl), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 4, 115—117 (нем.)

Коллоиднохимические явления, протекающие при стирке тканей и особенно при мытье кожи и волос. Состав и свойства современных синтетич. моющих средств. Н. Гарденин

19450. **Способ и прибор для измерения эффективности моющих средств, адгезии загрязнений и их количества. Прагст** (Verfahren und Gerät zur Messung des Wirkungsgrades von Reinigungsmitteln, der Haftfestigkeit von Schmutz und zur Feststellung der anhaftenden Schmutzmenge. Pragst W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 13, 368—370 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Данный способ и прибор испытаны при очистке внешних поверхностей железнодорожных вагонов. В перемещающийся вдоль вертикальной поверхности прибор помещают определенного размера тряпочку, смоченную р-ром моющего средства. Перемещая прибор вверх и вниз на определенное расстояние, производят очистку поверхности смоченной тряпочкой. По мере загрязнения тряпочку сменяют. Путь, проходимый прибором, отсчитывается счетчиком. По пройденному пути и кол-ву тряпочек вычисляют эффективность моющего средства. Для определения кол-ва удаленного загрязнения использованные тряпочки высушивают (18 час., 50°) и взвешивают. Затем тряпочки стирают и снова сушат 18 час. при 50°, взвешивают и по разнице весов определяют кол-во удаленных загрязнений. Ф. Неволин

19451. **Метод испытания моющих средств для чистки ковров. Райс** (A suggested method of testing detergents for on-location rug cleaning. Rice J. W.), ASTM Bull., 1956, № 213, 59—61 (англ.)

Описаны аппаратура и методика оценки моющих средств для чистки ковров и приведены ф-лы расчета эффективности моющего средства. Ф. Неволин

19452. **Метод оценки моющей способности. Феррис, Линертс** (Detergent screening tests. Ferris Robert C., Leenerts Lester O.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 7, 37—39, 46 (англ.)

Опытными стирками хлопчатобумажной ткани, загрязненной сажей и естественными загрязнениями, установлено, что в 1-м случае получаются ошибочные результаты в оценке моющих средств. Рекомендуется при испытании моющей способности моющих средств пользоваться естественными загрязнениями. При отсутствии естественных загрязнений лучше пользоваться в лаборатории собственным приготовленным загрязнением. Ф. Неволин

19453. **Определение пенообразовательной способности. 1. Маури** (Evaluación del poder espumante. I. Introducción. Mauri Luis), Grasas y aceites, 1957, 8, № 2, 78—81 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

Перечислен ряд в-в, обладающих способностью образовывать пену, в-в, способствующих увеличению и подавлению пенообразования. Описаны факторы, влияющие на пенообразование: строение в-ва, конц-ия, т-ра и т. д. Классифицированы способы определения пенообразовательной способности в-в. И. Гонсалес

19454. **Оценка моющих средств методом вытягивания тонких пленок из растворов моющих средств. Валле, Гийомен** (Mesures des propriétés détergentes par la méthode de l'étirement des lames minces des solutions détersives. Vallee J., Guillaumin R.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 6, 309—314 (франц.)

Новым методом оценки моющих средств (вытягивание тонких пленок из р-ров моющих средств) измерена моющая способность р-ров различных моющих средств в дистил. воде при 18°. Параллельно определяли моющую способность опытными стирками искусственно загрязненной хлопчатобумажной ткани. Установлено совпадение результатов. Ф. Неволин

19455. **Поверхностноактивные свойства сульфатов моноглицеридов. Бисвас** (Surface-active properties of monoglyceride sulfates. Biswas Arun K.), Indian Soap J., 1957, 22, № 10, 211—215 (англ.)

Производилось сульфирование моноглицеридов, полученных глицеролизом масла плодов красолиста *Calophyllum inophyllum* и масла *Melia azadirachta* при 180° в атмосфере N_2 (выход соответственно 19,05 и 55,6%) дымящей H_2SO_4 при 10°. При измерении поверхностного натяжения и смачивающей способности р-ров сульфатов установлено, что сульфаты моноглицеридов имеют слабые смачивающие свойства; Na-соли последних обладают лучшими поверхностно-активными свойствами. А. Вавилова

19456. **Искусственное загрязнение для лабораторного исследования стирки. Богачкова-Эйхельманова** (Umělé špinění pro laboratorní pokusy. Bohá-

čková-Eichelmannová L.), Průmysl potravin, 1957, 8, № 4, 190—193 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Дана критика существующего стандарта № 361510 искусств. загрязнения и постановки опытов для оценки моющего действия. Рекомендуется улучшенный метод оценки моющих средств. Приведены результаты опытных стирок с применением порошка «Hanka».

Сливка Ян

19457. Выбор моющих средств, облегчающих проблемы санитарии. Диксон (Tailor-made detergents ease sanitation problems. Dixón W. J.), Frosted Food Field, 1956, 23, № 1, 52, 61 (англ.)

Указано, что для поддержания санитарии на пищевых предприятиях недостаточно пользоваться NaOH и Na_2CO_3 в качестве очищающих средств. Более эффективными являются конденсированные фосфаты в смеси с поверхностноактивными в-вами. Приведена сравнительная оценка эффективности известных очищающих средств в отношении омыления, эмульгирования, диспергирования, пептизирования и др. Ф. Неволин

19458. Клинические исследования влияния моющих и очищающих веществ на кожу человека. Кёлер (Klinische Untersuchungen über die Einwirkung von Wasch- und Reinigungsmitteln auf die menschliche Haut. Koehler H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 1, 351—353 (нем.; рез. англ. франц., исп.)

Описание методов, позволяющих оценивать моющие в-ва в отношении их совместимости с кожей.

Резюме авторов

19459. Токсичность синтетических детергентов. Гомес-Эррера (Efectos tóxicos de los detergentes sintéticos. Gómez Herrera C.), Grasas y aceites, 1956, 7, № 3, 156—161 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

Токсичность (Т) синтетич. детергентов (Д) зависит от их хим. строения. Описано токсич. действие Д на кожу, полость рта, глаза и легкие человека. Приведено сравнительное изучение Т синтетич. Д с Т некоторых мыл, мазей и антисептиков. Наибольшей Т обладают катионные Д. Описаны средства борьбы с вредными действиями Д и охрана труда рабочих в производственных условиях. И. Гонсалес

19460. Коробки для моющих порошков с дозирующим устройством. Тонсмейер (Metered detergent container. Toensmeier Patrick A.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 4, 117, 119. 137 (англ.)

Описана коробка (приведена схема) для моющих порошков, конструкция которой при наличии спец. устройства позволяет высыпать порошок из коробки определенными дозами. Ф. Неволин

19461 П. Процесс восстановления сложных эфиров жирных кислот. Вильсон (Process for reducing alkyl esters of fatty acids. Wilson Glenn R.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2748175, 29.05.56

Восстановление сложных эфиров жирных к-т до спиртов действием щел. металла и низкомолекулярного спирта проводят в присутствии инертного ароматич. углеводородного р-рителя и, кроме того, ~ 2—20% (от веса эфира) пиридина. Напр., 100 вес. ч. метиловых эфиров жирных к-т кокосового масла в 346 вес. ч. толуола восстанавливают, добавляя к ним ~ 44 вес. ч. Na в 174 вес. ч. толуола и ~ 102 вес. ч. метилизобутилкарбинола в присутствии 5 вес. ч. пиридина.

А. Емельянов

19462 П. Дезодорация отбеленного масла плодов сумаха (Japan wax) Вати (晒木蠟の脱臭法. 和智高義), [野田製蠟株式會社, Нода сэйро кабусики кайся]. Японск. пат. 5387, 26.08.54

200 *г* указанного масла с перекисным числом 18 при 90° обрабатывают 10 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 100 *мл* воды; смесь перегоняют с паром под вакуумом (50 *мл* рт. ст.) при 100° для разрушения перекиси.

Е. Гаврина

19463 П. Электролитическая рафинация рыбьего жира. Итокура (肝油電解精製法. 板倉晴一). Японск. пат. 280, 20.01.54

Анодная камера, содержащая 7,5 *г* K_2S и 750 *мл* воды, отделена диафрагмой от катодной камеры, содержащей 6 *г* K_2S, 600 *мл* воды и 150 *мл* рыбьего жира. Р-р электролизуют в течение 1 часа при 80—90°, 2*в* и 0,4*а*, добавляя в катодную камеру 6 *г* порошка Fe. Жир промывают водой и сушат. Получают светлый жир, не имеющий запаха. Е. Гаврина

19464 П. Связывающий состав и способы его изготовления. Скуайрс (Composition of matter and processes for its preparation. Squires Alan T. B. P.) [Rolls-Royce Ltd]. Канадск. пат. 512776, 10.05.55

К жирному, в частности касторовому, маслу добавляют серу в кол-ве 10—43% от смеси (по весу), смесь нагревают до 220—240° и выдерживают при этой т-ре 2—5 мин. Полученную массу растворяют или диспергируют в летучем р-рителе (толуоле, ксилоле, сольвент-нафте), а затем разбавляют органич. р-рителем (трихлорэтиленом, четыреххлористым углеродом, бензолом и т. д.). Г. Фрид

19465 П. Смеси синтетических моющих средств. Вайтал (Synthetic detergent compositions. Vitale Peter Tamburo) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2746932, 22.05.56

Патентуются смеси синтетич. моющих средств, состоящие из алкиларилсульфонатов, несульфированных жирных спиртов, сульфата натрия и солей фосфорных к-т. Наличие несульфированных жирных спиртов с 14—18 атомами C повышает моющую и антиресорбционную способности смеси, преимущественно первую. Но это имеет место только при конц-ии р-ра 0,4—0,75%, при более низкой конц-ии либо не наблюдается этого эффекта, либо же наблюдается ухудшение моющего действия. Смесь должна состоять из 20—50% алкиларилсульфоната, 0,5—10% первичных насыщ. жирных спиртов C_{14} — C_{18}, остальное — смесь неорганич. сульфатов и фосфорных солей, в том числе 20—55% триполифосфата натрия. Ф. Неволин

19466 П. Смеси алкиларилсульфонатов. Флетт (Mixtures of alkyl aryl sulfonates. Flett Lawrence H.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канадск. пат. 514982, 26.07.55

Растворимая в воде твердая смесь Na-алкилбензолсульфонатов, в которых алкилы являются остатками углеводородов керосиновой фракции с т. кип. 180—320°, при стоянии приобретающая прогорклый запах, может быть стабилизирована добавлением 1% (по весу) органич. ингибиторов окисления, напр. органич. азотистых соединений с открытой цепью, содержащих по крайней мере один N-атом, связанный с C-атомом, который активирован двойной связью, —OH, C=O, $—NH_2$ или =NH-групп (или комбинацией этих групп), являющихся в данном случае ингибиторами запаха.

Г. Швехгеймер

19467 П. Синтетические моющие средства с низкой пенообразовательной способностью. Файнман (Low foaming detergents. Fineman Manuel N.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2746927, 22.05.56

Патентуются композиции с низкой пенообразовательной способностью, состоящие (в ч.) из: 1) 7—25 алкилфенола ф-лы $RR'C_6H_3OH$, где R — алкильная группа с 8—10 атомами C и R' — H или алкильная группа с $\leqslant 10$ атомами C, и 93—75 алкилфеноксиполиэтоксиэтанола с алкильной цепью в 7—12 атомов C и 8—30 эфирными группами; 2) 7—25 *трет*-октилфенола и 93—75 диизобутилфеноксиполиэтоксиэтанола с

10 эфирными группами, 3) 7—25 нонилфенола и 93—75 диизобутилфеноксиполиэтоксиэтанола с 10 эфирными группами. Ф. Неволин

19468 П. Эфирокислоты из высших жирных и смоляных кислот. Гейер (Ester-acids from higher fatty acids and resin acids. Gayer Frederick H.). Пат. США 2744889, 8.05.56

Эфирокислоты (ЭК) получают по схеме $RCOOH + HCHO + HR'—COOH \rightarrow RCOOCH_2R'COOH$ (R — алкил, содержащий ≥9 атомов С, R' — алкиленовый остаток смоляной к-ты (СК)) получают при взаимодействии высших жирных к-т (ВЖК, содержащих ≥ 10 атомов С, формальдегида и СК при 100—225°, при этом очень важна скорость повышения т-ры. Катализаторы ускоряют р-цию этерификации и метилолирования, кол-во катализатора должно быть ≤1% от веса смеси. В процессе р-ции кислотное число (КЧ) постоянно уменьшается. Р-цию считают законченной, когда КЧ в полученном продукте близко к вычисленному значению и остается постоянным при нагревании продукта в течение часа при 225°. ЭК термически стабильны, карбоксильная группа реагирует так же, как у обычных карбоновых к-т, соли щел., щел.-зем. металлов и аммониевых оснований растворимы в углеводородах. ЭК применяют в качестве пластификаторов, восков адгезивов, поверхностно-активных агентов, синтетич. смол, поверхностных покрытий и др. Нагревают 1 *кг* очищ. таллового масла (I) (КЧ 160, СК 46%, ЖК 47%, неомыляющийся остаток 7%) и 100 *г* параформа (приведены время в часах, т-ра нагревания и КЧ полученного в-ва), 25, 112°, 128; 50, 112—120°, 109; 24, 120—140°, 99; 26, 140—154°, 95; 5, 205—154°, —; 8, 205°, 83; 4, 225°, 83; 2, 250°, 83. Аналогично при т-рах до 230° получают ЭК и смесей неофата 3R и канифоли, I и абиетиновой к-ты, таллового масла и абиетиновой к-ты, I и полиоксиметилена и т. д. 2 *кг* I (КЧ 161) и 500 *мл* 40%-ного формалина кипятят 12 час. масляный слой, нагревают при 90—95°/330 *мм* для обезвоживания, получают продукт с КЧ 142, нагревают его 1,5 часа до 130° и выдерживают 4 часа, затем поднимают т-ру в течение 1,5 часа до 200° и снова выдерживают 4 часа, получают продукт (II) с КЧ 103, не изменяющимся при 225° в течение 2 час. 150 *г* II, 11 *г* пентаэритрита (III) нагревают при 230—290°. Получают эфир с КЧ 18 (IV). 150 *г* I и 17,3 III нагревают аналогично и получают продукт с КЧ 12 (V). К IV и V добавляют сиккатив (0,06% Co, 0,6% Mn, 0,6% Pb) и получают пленки толщиной 1 *мм*, время сушки пленки из IV 6 час., из V 11 час. Аналогично получают ЭК из сырого таллового масла. 100 *г* ЭК с КЧ 83 (первый пример) нейтрализуют 42 *мл* 3,52 н. р-ра NaOH, удаляют прозрачное мыло (VI), полностью растворимое в бензине и бензоле и слегка в метаноле, образующее грубую дисперсию в H_2O. Три образца VI нейтрализуют NH_3 (газ), этилендиамином или пентаэтилентетраамином, получают светлые высоковязкие масла, растворимые в бензине и нерастворимые в CH_3OH. 1 моль триэтиленгликоля и 1 моль ЭК (КЧ 88) нагревают при 200—270° до КЧ 10, продукт обладает поверхностноактивными свойствами. Л. Волкова

19469 П. Электрическая обработка, заменяющая смазку оборудования для производства штампованных детергентов. Хед (Electrical lubrication of detergent shaping devices. Head Robert C.) [The Procter and Gamble Co.]. Пат. США 2748070, 29.05.56

Патентуется способ получения формованного мыла с гладкой поверхностью посредством электрич. обработки поверхностей соприкосновения оборудования и мыла. Это создает на поверхности кусков состояние, сходное с тем, которое бывает при применении смазки. Обработка осуществляется созданием вокруг поверхности соприкосновения (выходное отверстие в шнек-прессе) электрич. тока напряжением ≤400 *в* при плотности тока 0,03—4 *а/см²*. Дана схема выходного отверстия шнек-пресса. Ф. Неволин

См. также: Окисление жирных к-т аскорбиновой к-той и кислородом 7100Бх. Детергенты в сточных водах 18409

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

19470. Азотсодержащие сахара и производные сахаров. Хейнс (Stickstoffhaltige Zucker und Zuckerderivate. Heyns K.), Stärke, 1957, 9, № 5, 85—98 (нем.; рез. англ.)

Обзорная статья о значении различных азотистых соединений углеводов и их хим. и биологич. свойствах. В частности, описаны различные аминосахара (хитин, циклич. аминосахара, гепарин, соединения группы антибиотиков, мукопротеины, протеины группы крови, соединения аминокислот и сахаров, р-ция Майлларда и др.), их роль в обмене в-в, р-ции их расщепления и соединения. Библ. 46 назв. Н. Баканов

19471. История свеклосахарной промышленности. Хёглунд (Betsockerindustrins uppkomst och äldsta historia. Höglund Axel Th.), Svensk kem. tidskr., 1956, 68, № 5, 291—295 (швед.)

Краткая популярная статья. К. Г.

19472. Достижения и научные труды в области химии и технологии сахарной промышленности в Народной Польше. Загродзкий (Osiągnięcia i prace naukowe z zakresu chemii i technologii cukrownictwa w Polsce Ludowej. Zagrodzki Stanisław), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 7, 283—297 (польск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Обзорная статья о н.-и. работах в области свекловодства и по технологии сахарного произ-ва ин-та сахарной пром-сти и Лодзинского политехникума и о результатах научной сессии химии и технологии по сахарной пром-сти в 1955 г. и итоги участия польской делегации на международной конференции по сахарной пром-сти в Праге в 1956 г. Библ. 104 назв. Н. Баканов

19473. Состав свеклы и соков кампании 1956—1957 г. Павлас, Мелоунова-Хёйслерова (Složení řep a šťáv z kampaně 1956/1957. Pavlas Petr, Melounová-Häuslerová Olga), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 9, 199—205 (чешск.; рез. русск., нем.)

Анализы свеклы (чешской, моравской и словенской), диффузионных соков и сиропов произ-ва 1956—1957 г.; по сиропам приведены средние данные за 37 сезонов и 1952—1956 гг. Особо освещен вопрос о содержании некоторых форм азотистых соединений. Вследствие поздних посевов и повреждения вредителями рост свеклы происходил в 1956 г. ненормально и состав и доброкачественность диффузионного сока и сиропов были ниже нормального, что выражалось в повышенном содержании щелочей и органич. несахаров, особенно азотистых. Высокое содержание амидов приводило к повышению щелочности при выпаривании и к повышению содержания известковых солей в густом сиропе, что обусловливало повышенный выход мелассы. Н. Баканов

19474. Новый непрерывнодействующий диффузионный аппарат «J-диффузия». (Új folytonos működésű diffúziós berendezés. A «J» diffúzió.—), Cukoripar, 1957, 10, № 4—6, 57—62 (венг.; рез. русск., нем.)

Конструкция, принцип работы и результаты применения. Н. Баканов

19475. Новая номограмма работы диффузионных аппаратов и ее практическое применение. Силин П. М. (Nouveau nomogramme du travail des appareils

de diffusion et ses applications pratiques. Siline P. M.), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 4, 265—268 (франц.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 78596. Г. Т.

19476. **Физические и химические свойства сахарной свеклы.** Вуков (A cukorrépa fizikai és kémiai tulajdonságai. Vukov Konstantin), Cukoripar, 1957, 10, № 4—6, 89—92 (венг.; рез. русск., нем.)

Для оценки технологич. качества сахарной свеклы был применен объективный метод измерения ее физич. свойств наряду с хим. составом. Исследованы пластич. свойства корневой ткани свеклы и установлен модуль упругости по методу, разработанному автором. Установлена ясно выраженная зависимость между модулем упругости и коэф. сжимаемости столба резаной стружки. Методом математич. статистики исследованы свойства свекловичных корней, изменяющиеся в зависимости от времени уборки и влияния увядания на технологич. качества. Н. Баканов

19477. **Возможности повышения выхода сахара из свеклы.** Гураль (Mogućnosti poboljšanja iskorištenja šećera iz šećrue repe. Guralj E.), Kenija u industriji, 1955, 4, № 3, 58—60 (сербо-хорв.)

Рассматриваются факторы, влияющие на выход сахара: агротехника, выращивание, организация уборки и хранение урожая, постановка технологич. процесса и кол-во сахара в отходах, приведены цифры потерь на каждом этапе и возможности их снижения, отмечается важность контроля произ-ва. З. Лебедева

19478. **Исследование процесса очистки сока с удалением осадка после предварительной дефекации.** Сташевская-Модзелевская, Жеро (Badania nad oczyszczaniem soku z oddzielaniem osadu po wstępnej defekacji. Staszewska-Modzelewska Barbara, Zero Władysław), Prace inst. i lab. badawcz. przem. roln. i spożywcz., 1957, 7, № 1, 1—25 (польск.; рез., русск., франц.)

Проведены лабор. и полузаводские опыты очистки диффузионного сока по новому методу (инж. Шарейко, Жеро) на з-де «Велюнь» в кампании 1955—1956 г. Даны технологич. схемы очистки соков по обычному и изучаемому методам, а также описания и схемы лабор. аппаратуры. Наилучшая очистка сока получена после удаления осадка из предварительно дефекованного продукта при применении двух сатураций — 1-й при 80° и 2-й при 100°, причем сок был окрашен слабее. Возвращение колерованного последнего продукта не влияло отрицательно на содержание известковых солей. При возвращении суспензии в соке $CaCO_3$ было доказано, что хороший по качеству декантированный сок получается при сатурировании его до конечной щелочности на 2-й сатурации при 80°. Декантация $CaCO_3$ проходит почти в 2 раза быстрее, чем обычного осадка после 1-й сатурации. В лабор. условиях фильтрация сока после предварительной дефекации (в присутствии $CaCO_3$) проходила на 30% медленнее, чем хорошо отсатурированного сока. Н. Баканов

19479. **О некоторых растворимых солях кальция.** Бенеткевич (O niektórych rozpuszczalnych solach wapniowych. Benetkiewicz Leon), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 2, 46—47 (польск.)

На материале произ-ва 1939 г. з-да Ходоров установлено, что при распаде во время дефекации 100 *мг* инверта продуктами распада связывается в виде растворимых солей ~20 *мг* CaO. Проведено 4 серии опытов, в которых смесь сока 1-й сатурации (1920 *г*) и рафинадного сиропа (80 *г*) подвергалась дефекации (15 мин., при 85°) известковым молоком (0,05, 0,10 и 0,20% от веса смеси) и сатурации до щелочности 0,20—0,025% CaO. В параллельных опытах известь добавляли к 80 *г* сиропа и после дефекации смешивали с 1920 *г* сока и сатурировали. Указаны: загрузка извести, показатели сока после дефекации и сатурации, кол-во разложившегося инверта и кол-во CaO, связанного в виде растворимых солей. Я. Штейнберг

19480. **Физико-химические исследования очистки свекловичного сока. II. Определение электрокинетического потенциала кристаллического углекислого кальция в растворах $Ca(OH)_2$ и $Ca(HCO_3)_2$. III. Определение электрокинетического потенциала на частицах $Ca(OH)_2$ в насыщенном растворе гидроокиси кальция.** Кон, Вашатко (Fyzikálno-chemické štúdium epurácie repnej štavy (II). Stanovenie elektrokinetického potenciálu ζ kryštalického uhličitanu vápenatého v roztokoch $Ca(OH)_2$ a $Ca(HCO_3)_2$. (III). Stanovenie elektrokinetického potenciálu na čiastočkách $Ca(OH)_2$ v nasýtenom roztoku hýdroxydu vápenatého. Kohn R., Vašátko J.), Listy, cukrovarn., 1957, 73, № 1, 2—7, 8—11; Chem. Zvesti, 1956, 10, № 2, 141—155; № 4, 212—221 (словац.; рез. русск., нем.)

II. Электрокинетический потенциал (ЭКП) кристаллич. $CaCO_3$ в р-ре $Ca(OH)_2$ измеряли электроосмотич. методом на частицах размерами 5—10 μ и 1,0—1,8 μ; а в р-рах $Ca(HCO_3)_2$ — только для более грубых частиц. Во всех р-рах $CaCO_3$ показывал положительный ЭКП и имел максимум при конц-ии их в пределах 0,002—0,004 норм. Грубые кристаллы $CaCO_3$ в р-ре $Ca(OH)_2$ имели ЭКП +26,6 *мв* и мелкие +32,1 *мв*. Грубые частицы $CaCO_3$ в очень чистом р-ре $Ca(HCO_3)_2$ имели максим. ЭКП +22,5 *мв* и в менее чистом +17,3 *мв*.

III. Определяли ЭКП частиц $Ca(OH)_2$ в насыщ. р-ре известкового молока на двух образцах обычного известняка, содержавших: 1) 97% $CaCO_3$ и 2) 90% $CaCO_3$ и 8% $MgCO_3$. Определение вели методами катафореза и электроосмотич. Частицы $Ca(OH)_2$ в известковом молоке заряжены положительно. Для более чистого известкового молока ЭКП определен в +13,36±0,41 *мв* электростатич. методом и в +13,04±0,25 *мв* катафорезом. Для менее чистого молока ЭКП установлен в +15,4±0,8 *мв*. Часть I см. РЖХим, 1958, 9476. Н. Баканов

19481. **Метод очистки сока для непрерывного отделения сатурационной грязи.** Вуков (Folytonos iszapeltávolításhoz alkalmas létisztítás vizsgálata. Vukov Konstantin), Cukoripar, 1957, 10, № 1—3, 27—38 (венг.; рез. русск., нем.)

Сок нагревают до 85°, смешивают с соком 1-й сатурации (40%) нормальной щелочности и после 5 мин. преддефекации подвергают обычной дефекации и периодич. сатурации. При этом отстойник с активной поверхностью 60 $м^2$ и вакуум-фильтр (20 $м^2$) обеспечивали фильтрацию сока 8800 *ц* свеклы в сутки. Время осаждения 60 мин., скорость фильтрации на вакуум-фильтре в среднем 19 *л/м²/мин.*, степень отделения грязи 98,2%, относительное повышение цветности 15%, расход воды на промывку грязи 87% (по весу грязи), содержание сахара в удаляемой грязи 0,94%. Г. Таращанский

19482. **Инверсия при выпаривании на сахарном заводе Путтершок (Голландия).** Лопёйт (Inversion during evaporation at Puttershoek sugar factory (Netherlands). Loopuyt P. C.), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 705, 243—244 (англ.)

Параллельно работают две выпарные станции: 4-корпусная выпарка под давлением (4300 $м^2$) (I) и 5-корпусная выпарка под разрежением (4355 $м^2$) (II). На выпаривание поступает 325 $м^3$/*час* сока с 13,3—14,0% сухих в-в; густой сироп имеет 56,2—58,7% сухих в-в. В установке I т-ра греющего пара 136°, сокового пара в 1-м корпусе 124°, во 2-м 116°, в 3-м 105° и в 4-м 90°; во II соответственно 127, 117, 106, 97, 84, 84 и 58°. Цветность густого сиропа в выпарке I выше, чем в II, так же содержание инвертного сахара (в % к весу сухих в-в: 0,235 в I и 0,165 в II, в исходном соке 0,10—0,13.

С технологич. стороны лучше выпарка II, в которой потери сахара ниже. Г. Бенин

19483. Применение активированного угля типа «Карбополь». Тарновский (Zastosowanie węgla aktywnego typu «Carbopol». Tarnowski Hieronim), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 2, 43—45 (польск.)

Технология очистки сахарных сиропов и соков активированным углем (предварительная подготовка соков, очистка, удаление адсорбента и его регенерация). Приведены требования к физ.-хим. показателям активированного угля и характеристика «Карбополя» (зольность 5%, pH 6,5—8, хорошо фильтруется и регенерируется). Я. Штейнберг

19484. Влияние химико-физических свойств несахаров на образование мелассы. Новый метод обработки сока. Мёбес (Das chemische und physikalische Verhalten der Nichtzuckerstoffe bei Melassebildung und Raffinationsarbeit. Moebes Erich), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 8, 382—386 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованиями установлено влияние ионов металлов, входящих в состав несахаров, на вязкость мелассы и растворимость в ней сахарозы. Установлено, что K^+, Na^+, NH_4^+ повышают, а Ca^{2+}, Mg^{2+} снижают растворимость сахарозы и вязкость мелассы и замена ионов щел. металлов в несахарах сока на ионы щел.-зем. повышает выход сахара. На основании проведенных исследований разработана полупроизводственная установка для обработки соков. Отфильтрованный сок 2-й сатурации подвергался ионообменной р-ции, при которой существующие катионы заменялись NH_4^+. Последующей обработкой избытком извести ионы NH_4^+ заменялись на Ca^{2+}. После повторной сатурации CO_2 (выделение избытка CaO) и фильтрации сок перерабатывался по обычной схеме. Приведены результаты работы этой установки на з-де в 1955 г. Средний выход мелассы по свекле 2,38% (0,97% в пересчете на сахар), ее поляризация 40,5, Бр 84, доброкачественность (Дб) 48,2 ед. В 1956 г. пущена промышленная установка, в которой обработка сока проводилась на ионообменнике Lewatit S100 (полистирольная смола). Обрабатывали 50% сока 2-й сатурации и перед уевариванием снова смешивали с необработанной его частью. Приведены эксплуатационные данные; Дб мелассы 53—55. Н. Гарденин

19485. Новый реагент для определения редуцирующих сахаров. Досс, Сен, Бансал (New reagent for estimation of reducing sugars. Doss K. S. G., Sen S. C., Bansal J. P.). Sugar, 1957, 52, № 6, 33 (англ.); 56 (исп.)

Вместо I и II р-ров Фелинга, рекомендуется: водн. р-р 9 *г* двухзамещ. натриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, 5 *г* NaOH и 3,5 *г* $CuSO_4$ в 100 *мл* воды. Определение обычное, с использованием в качестве индикатора метиленового синего. Для лучшего установления конца титрования целесообразно добавлять при титровании 10 *мл* 5%-ного р-ра NaOH на 10 *мл* нового реагента. Сравнительные опыты в ин-те сахарной технологии в Канпуре (Индия) показали, что новый реагент долго сохраняется; результаты не уступают по точности методу с р-рами Фелинга. Г. Б.

19486. Электрохимическое измерение интенсивности дыхания суспензированных дрожжей в различных буферных жидкостях при разных pH. Тёдт, Циммерман (Elektrochemische Messung der Atmungsgeschwindigkeit von Hefesuspensionen in verschiedenen Pufferlösungen und bei verschiedenen pH-Werten. Tödt F., Zimmermann F.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 6, 271—272 (нем.; рез. англ., франц.)

Измерением кол-ва O_2 точно определена интенсивность дыхания дрожжей в водн. р-ре при добавлении буферных жидкостей (нитратных, ацетатных, фосфатных и обратных) при pH 2,2—11,0. Приведено изменение интенсивности дыхания в фосфатной буферной жидкости при pH 5,4—6,0—6,5—7,5. Г. Таращанский

19487. Модернизация выпарки. Вертан (A bepárló korszerűsítése. Wertán Pál), Cukoripar, 1957, 10, № 4—6, 69—72 (венг.; рез. русск.)

Мероприятия для повышения производительности и экономичности выпарных аппаратов. К таким мероприятиям относятся: повышение т-р выпаривания, упорядочение отбора экстра-пара, внедрение аппаратов с интенсивной циркуляцией. Н. Бакалов

19488. Сушка сатурационной грязи. Швитер (Scheideschlammtrocknung. Schwieter Arthur), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 7, 341—342 (нем.)

Изложены технич. затруднения, встретившиеся при высушивании грязи в сушилках различных типов. Описана башенная турбинная сушилка Büttner, работающая на сушке паст литопона и $BaCO_3$, приспособленная для сушки сатурационной грязи с 50% влаги. Сушка производится горячим воздухом, прогоняемым системой вентиляторов в радиальном и аксиальном направлениях; в отдельных случаях применяется рециркуляция теплоносителя. Сушилка высотой 8,1 *м* и занимающая площадь ~120 *м*² испаряет в час 4550 *кг* воды и высушивает 10 *т* грязи с влажностью 50% до 8%. Потребная мощность 40 *квт*, расход тепла 880 *ккал* на 1 *кг* испаряемой воды. Н. Гарденин

19489. О минеральном составе сухого жома с мелассой. Иден (Some features of the mineral composition of molassed beet pulp. Eden A.), Empire J. Exptl. Agric., 1957, 25, № 98, 161—164 (англ.)

Анализ 244 образцов (18 з-дов) жома, высушенного с мелассой, показал (в %): влажность 10,09 (колебания 8,54—11,67) и (к весу сухого в-ва) золы 7,09, нерастворимых в HCl в-в — 0,87, Ca в пересчете на CaO — 0,83, P в пересчете на P_2O_5 — 0,16. Г. Бенин

19490. Исследования, проведенные в Индии в области технологии сахара. Рао (Recent researches in sugar technology in India. Rao S. N. Gundu), Indian Sugar, 1957, 7, № 1, 37—39, 41—42 (англ.)

Содержание докладов на 9 Конгрессе Международного общества технологов тростниковосахарной пром-сти. Г. Бенин

19491. Новые сорта тростника, улучшающие производство сахара в Луизиане. Жильбо, Колл, Мартин (New sugar canes to improve processing in Louisiana. Gilbeau W. F., Coll E. E., Martin L. F.), Sugar J., 1957, 20, № 1, 25—27, 39—40 (англ.)

Новые сорта сахарного тростника проходят технологич. оценку на полузаводской установке, позволяющей осуществить все производственные операции и установить возможный выход сахара-сырца. Приводятся результаты оценки новых сортов тростника по указанной методике. Г. Бенин

19492. Физические особенности и свойства тростниковосахарного сока. Часть I. Беннетт (The physical nature and behaviour of cane sugar juice. Part I. Bennett M. C.), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 703, 176—178 (англ.)

В отделении химии и технологии сахаров с.-х. колледжа в Тринидаде приступлено к изучению физич. особенностей сырого тростниковосахарного сока. Устанавливались кол-ва суспендированных в-в (волокна, воска, землистых частиц, белковых в-в). Г. Бенин

19493. Факторы, влияющие на качество сахара. Танеджа (Factors affecting quality of sugar. Taneja J. D.), Indian Sugar, 1957, 7, № 1, 51 (англ.)

Указаны некоторые приемы работы переработки тростника по сульфитационной схеме, улучшающие качество сахара. Г. Бенин

19494. Некоторые данные по физико-химии крахмала. Назаров В. И., Тихомирова Т. П., Тр. Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 83—90

Результаты исследования по определению т-ры клейстеризации крахмала, полученного из 3 сортов риса щел. и бесщел. методами. Предварительные опыты установили т-ру клейстеризации щел. крахмала ~ 80°, а бесщел. несколько выше. Для изучения свойств крахмалов проведены методом фильтрационного анализа определения кривых фильтрации для 3 сортов рисового крахмала, полученного по различным методам, и для пшеничного из 2 сортов пшениц, выращенных в различных условиях. Установлено, что предварительная обработка риса щелочью перед извлечением из него крахмала существенно не изменяет фильтрационной способности крахмала сравнительно с крахмалом, выделенным без участия щелочи. Крахмалы из пшеницы, выращенной на орошаемых и неорошаемых участках, дают различные кривые фильтрации, в зависимости от сорта пшеницы и условий произрастания. Н. Баканов

19495. **Способы выделения крахмала. Ван Хоу-цзи** (分離方面的進展. 汪厚基), 化學世界, Хуасюэ Шицзе, 1957, 12, № 5, 197—200 (кит.)

Обзор. Библ. 53 назв.

19496. **Получение белка из соковой воды картофеля. Байер** (Die Eiweißgewinnung aus dem Fruchtwasser der Kartoffel. Baier Ernst), Lebensmittel-Ind., 1956, 3, № 10, 328 (нем.)

Описаны 2 метода получения кормов, содержащих 20% белков: 1) Подсушивание мезги, смешивание ее с упаренной соковой водой и высушивание смеси на турбинной или распылительной сушилке Бютнера. Описаны условия произ-ва на з-де, устраняющие потемнение соковой воды. 2) Коагуляция белков соковой воды нагреванием до 85° и отделение белкового шлама на фильтр-прессах (выделяется ~ 50% белков картофеля). Шлам в смеси с прессованной мезгой высушивают на трубчатой сушилке. Наряду со шламом в корм переходит до 60% всех растворимых сухих в-в сока (соли, сахар, декстрин). При суточной переработке 150 *т* картофеля можно получить ~ 8,1 *т* корма с 20% белка. Начало см. РЖХим, 1957, 70389.

Н. Баканов

19497. **Производство крахмала из маниока в Бразилии и его возможности в штате Рио-Гранде до Сул. Гутхейль** (A modústria da fécila de mandioca no país, e suas possibilidades no R. G. do Sul. Gutheil Nelson Carlos), Rev. brasil. quím., 1956, 42, № 248, 108, 110, 112, 114, 116, 118, 120 (порт.)

Исследованы образцы бразильского крахмала из маниока. Найдено (в %): крахмала 83,7—85,7; влаги 10,1—14,4; золы 0,07—0,60; сырой клетчатки 0,06—0,34; белков 0,17—0,40; водорастворимых в-в 0,09—1,30; pH 4,4—6,4; пульпы (в 50 *г* образца) 0,1—7,0 *мл.*

К. Герцфельд

19498. **Автоматическая распылительная сушилка для крахмального клейстера и аналогичных продуктов. Сиг** (Intensive instrumentation keys modern processing of versatile product. Sieg R.), Food Engng, 1957, 29, № 7, 62—64 (англ.)

Описана новая непрерывно действующая автоматизированная установка для сушки предварительно оклейстеризованного крахмала на з-де Corpus Christi, Texac. Крахмальное молоко с добавкой солей нагревают от 30 до 98° прямым барботированием пара давл. 3,3 *атм.* Клейстеризацию кипячением ведут 30 мин. до достижения установленной вязкости. Клейстер высушивают при 118—124° на распылительной сушилке до 3—4%-ной влажности. Приведены основные размеры и параметры распылительной сушилки и воздушных фильтров. Автоматич. управление выведено на панель и осуществляется одним человеком. Установка пригодна для сушения разнообразных пищевых и кулинарных продуктов. Н. Баканов

19499. **Набухание зерен и вязкость густо заваренных клейстеров крахмалов. Кайт, Шок, Лич** (Granule swelling and paste viscosity of thick boiling starches. Kite Francis E., Schoch Thomas John, Leach Harry W.), Baker's Digest, 1957, 31, № 4, 42—46 (англ.)

Исследованы т-ры набухания, клейстеризации, растворимость, вязкость клейстеров (на вискографе Брабендера) в зависимости от конц-ии, стойкость их при механич. воздействиях и при многократных замораживании (при —7°) и оттаивании (при 30°) густых 3 видов крахмалов — кукурузного, восковидного и восковидного сорго (гибрида). Описана методика работы; результаты исследований показаны на диаграммах. В частности показано, что наиболее стойким клейстером при замораживании и оттаивании оказался восковидный крахмал сорго; кукурузный клейстер уже после замораживания и оттаивания отделил 35% воды (синерезис). Н. Баканов

19500. **Прочность крахмальных пленок. Рамаседер** (Keményítőfilmek kopásállósága. (Előzetes közlemény). Ramaszéder Károly), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 9, 263—264 (венг.; рез. нем.)

Предварительные данные по исследованию прочности крахмальных пленок, получаемых из 2—5%-ных р-ров крахмала. Описан прибор для измерения работы, требуемой для полного износа пленок. Н. Б.

19501. **Получение пектина или D-галактуроновой кислоты химической обработкой льна и рами с одновременным получением волокна. Хейнглейн, Лейхт** (Über die gleichzeitige Gewinnung von Fasern und Pektin bzw. D-Galakturonsäure durch chemischen Aufschluß des Flachsstrohs bzw. Ramiebastes. Henglein F. A., Leicht K.), Melliand Textilber, 1956, 37, № 5, 561—565 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Подробно описаны схемы хим. обработки льна и рами 1) для получения пектина или пектата наряду с пригодным для использования волокном (В) и 2) для получения D-галактуроновой к-ты (I) и В. При обработке льна по схеме (1) лучшие результаты (2% пектина и сохранившееся В) дало применение р-ров $(COONH_4)_2$; экстракция 0,5%-ным р-ром $Na_2S \cdot 9H_2O$ при 45° дает наиболее высокий выход пектата (2,85%) и 85,1% сырого В; щел. обработка дает, наряду с пектатом Na или пектиновой к-той (для получения I), В с различным отношением длинного В и пакли; при обработке р-ром NaOH при т-ре > 30° получают только паклю; В, внешне похожее на волокна, получаемые естественной мочкой, дает обработка р-рами Na_2S; предварительная обработка льна белильной известью (перед экстракцией) приводит к обогащению более деметоксилированным пектином; обработка в сочетании с применением ионоактивных моющих средств дает В с хорошими механич. свойствами. Все виды хим. обработки рами, кроме экстракции сульфитом, пригодны для получения пектина, пектата и пригодного для переработки В. Кислотная обработка льна под давл. 1—1,5%-ной H_2SO_4 (схема 2) дает 0,1—0,15% чистой I при частично используемом В при давл. < 3 *ати*; экстракция под давл. > 3 *ати* приводит к более сильному разрушению В и выходам I до 0,3%; обработка паром под давл. 5,4 *ати* и давл. CO_2 10 *ати* дает свыше 0,3% I и 15% длинного В: из пектиновой к-ты можно получить 0,02% I. Ферментативный гидролиз льна (с помощью фильтрагола) дает В с хорошими механич. свойствами наряду с сиропом, содержащим I. При т-рах кислотной обработки выше 150° В рами сильно разрушается, образуя 0,3% I. Пектины льна и рами образуют гомог. студни с прочностью на разрыв 100—200 *г/г* пектина, пектаты не дают гомог. студней, даже при добавлении ионов Ca. Ю. Вендельштейн

19502. 70% крахмальный сахар — малоизвестный продукт осахаривания крахмала. Грефе (70-er Stärkezucker ein wenig bekanntes Stärkeverzuckerungsprodukt. Graefs Gerd), Gordian, 1957, 57, 1364, 13—18 (нем.)

Химизм и технологич. процесс кислотного гидролиза крахмала и р-ций реверсии глюкозы. Описан метод получения 70% крахмального сахара, его хим. состав (сравнительно с патоками) и методы качеств. определения. Рассмотрено использование для приготовления кулера в кондитерской пром-сти, получения молочной к-ты и полиалкоголей путем гидрогенизации (сорбита), а также в текстильной, бумажной, кожевенной и красочной пром-стях. Н. Баканов

19503. Определение содержания влаги в мёде. Петерсен (Måling af honningens vandindhold. Petersen Frede), Tidsskr., biavl., 1956, 90, № 7, 112—113 (дат.)

Предлагается простой и достаточно точный метод для практич. пчеловодства. В пробу меда (еще в теплую) в высокой пробирке помещают ареометр и термометр. Спустя несколько часов (когда поплавок прекращает погружаться и т-ра снизится до 20°) отсчитывают уд. вес и по таблице определяют содержание влаги. Для облегчения отсчета на поверхность меда вокруг ареометра наносят 1—2 капли воды. При правильном содержании влаги ($<20\%$, лучше 18—19%) мед можно сохранять без потери вкусовых и питательных свойств в течение ряда лет. Л. Кондратьева

19504. Химикалии, применяемые при хранении меда. Бугге (Remedier og kemikalier til biavlen. Bugge Erling), Tidsskr. biavl, 1956, 90, № 4, 57—58 (дат.)

Наилучшая относительная влажность воздуха в складах хранения меда 50—60%, свыше 60% мед поглощает влагу из воздуха. Для контроля влажности воздуха применяют психрометр или гигрометр. Для регулирования влажности воздуха можно применять электрич. холодильное устройство, на котором осаждается излишняя влага в виде инея или химикалии: $CaCl_2$ или силикагель (СГ). $CaCl_2$ после насыщения требует замены, а СГ можно высушивать и применять многократно. Для контроля степени насыщения влагой в СГ добавляют кобальтовое соединение, и синеватый вначале СГ по мере насыщения влагой краснеет, что указывает на необходимость сушки.

Л. Кондратьева

19505 К. Производство сахара из сахарной свеклы. Т. 2. Учебник для ВУЗов. Телегди-Ковач, Мацелка (Képacukorgyártás 2. köt. Egyetémi tankönyv. Telegdy-Kováts Lászlo, Maczelka László. Budapest, Tankönyvkiadó, 1955, 910, VI l., 40 Ft) (венг.)

19506 К. Популярная брошюра о производстве сахара. Роман (Asa se fabrică zahărul. Roman Emanue. Bucureşti, Ed. tineretului, 1955, 83 p., il., 1,05 lei) (рум.)

19507 П. Способ улучшения способа очистки и обесцвечивания жидкостей, в частности растворов сахаров. Лауренс (Mejoras en un procedimiento para la purificación y decoloración de liquidos, especialmente de soluciones de azúcar. Lourens Cornelis) [N. V. Algemeene Norit Maatschappij]. Мекс. пат. 55255, 14.03.55

Способ улучшения очистки р-ров сахара гранулированным животным углем (ЖУ), отличающийся тем, что р-р очищают одновременно ЖУ и активированным углем в порошке, пропуская р-р через колонну, заполненную ЖУ и прослойками порошка активного угля. К. Герцфельд

19508 П. Способ прямого получения товарного сахара-рафинада на свеклосахарном заводе. Ульфхеден (Förfarande för direkt utvinning av konsumtionsfärdigt vitt socker i betsockerfabrik. Ulfheden T.) [Svenska Sockerfabriks AB]. Швед. пат. 155754, 21.08.56

Густой сироп (С) уваривают в три приема (I, II, III), разделяют утфель каждого уваривания на С и кристаллы при пробеливании последних: 1) на I уваривание поступают кристаллы последней варки, которые смешением с густым С или иным р-ром сахара освобождают от пленки С и кристаллич. муки; 2) сахар II уваривания, полученный центрифугированием утфеля, смешивают с густым С или иным р-ром сахара в массу, сходную с утфелем, и вводят в корпус I уваривания; 3) уваривание начинают с добавления густого С и далее прибавляют С I уваривания, полученный центрифугированием утфеля I уваривания; 4) пробеливание при центрифугировании утфеля I уваривания производят водой $>100°$ (напр., 110°) под давлением. Преимущества способа заключаются в уменьшении расхода угля до 3,7% от веса свеклы, содержание золы уменьшилось до 0,021%, цветность до 0,024, мутность до 0,043. К. Герцфельд

19509 П. Устройство для вымывания крахмала из измельченной массы. Шмидель (Einrichtung zum Auswaschen von Stärke aus dem Mahlgut. Schmidel Ludwig) [Starcosa Maschinen- u. Apparatebau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 963590, 9.05.57

Аппарат для выделения крахмала из измельченной массы сырья состоит из конич. сетчатого вращающегося барабана, имеющего такой уклон конуса, при котором, под воздействием центробежной силы, масса самостоятельно движется от малого основания к большому. В противоположном направлении внутри барабана из вращающихся дюз, под давлением, впрыскивается вода, которая перемешивает и промывает движущееся измельченное сырье, причем образующаяся крахмальная суспензия проходит через сетчатый барабан. Дюзы расположены в несколько рядов по винтовой линии, и вода, выбрасываемая из них, образует внутри конуса винтовой водяной шнек; направление дюз и давление в них воды регулируется. Дана схема аппарата. Н. Баканов

19510 П. Способ получения галактозы (Fremgangsmåde til fremstilling af galaktose) [Whitbread & Co Ltd]. Дат. пат. 80585, 20.02.56

Способ получения галактозы, отличающийся тем, что бурые водоросли (*Rodophyceae*) гидролизуют 2%-ной к-той (H_2SO_4) при 108° и 0,34 *ати*, используют гидролизат (Г), укрепляя его к-той, еще дважды для гидролиза новых порций водорослей и адсорбируют галактозу из Г смесью костяного угля и диатомовой земли, из которой ее извлекают водой, или нейтрализуют Г, обесцвечивают костяным углем, деминерализуют Г ионообменниками и выделяют из Г галактозу. Для адсорбции Г применяют уголь в порошке, для обесцвечивания — гранулированный. Пример: 45 *кг* сухого ирландского мха (*Chondrus crispus*) обливают при 100° 228 *л* 4%-ной H_2SO_4, добавляют H_2SO_4 до конц-ии ее смеси в 2%, нагревают до 108° и выдерживают 2 часа, центрифугируют, центрифугат доводят до 228 *л* и 2%-ной конц-ии по H_2SO_4 и используют его для двух последовательных гидролизов новых водорослей. После 3-го гидролиза Г пропускают через колонну с гранулированными костяным углем, к обесцвеченному р-ру добавляют $CaCO_3$ в избытке, фильтрат пропускают через колонну с катионообменной смолой, затем через такую же с анионообменной, деминерализованный р-р упаривают в вакууме до содержания в нем 60—64% сахара, устанавливают pH 6,5, повторяют пропуск через колонны с углем и ионообменниками и упаривают до получения кристаллич. галактозы. Выход 9—11 *кг* галактозы. К. Герцфельд

19511 П. Способ изготовления альфа-метилглюкозида. Рудье (Procédé de préparation de l'alpha-méthylglucoside. Roudier) [Etat Français, représenté par le Ministre de la Défense Nationale et des Forces Armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1114382, 11.04.56

Промышленным путем α-метилглюкозид получают при прямом воздействии на крахмал смесью метанола с кислотным катализатором; последнего (напр., HCl) берут 1—5% по весу метанола. Р-цию проводят в присутствии 10% воды по весу крахмала, что позволяет применять продажный метанол и не полностью высушенный крахмал. Оттеки после кристаллизации α-метилглюкозида могут быть гидролизованы и из продуктов гидролиза возможно получение глюкозы. Н. Баканов

См. также: Сточные воды сахарных з-дов 18418. Витамины В в кукурузных экстрактах 7425Бх.

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

19512. Изучение несбраживаемых сахаров. XIV. Хроматографическое исследование глюкобиоз. (II). Связь между строением полимера глюкозы и величиной R_f. Асо, Ямаути (D-Glucopyranosidic polymer の paper chromatography. 非醱酵性糖に關する研究. 第14報. 其の II. RF とClucose-polymer の構造との關係. 麻生清, 山内文男), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 5, 194—197 (японск.; рез. англ.)

При помощи хроматографии на бумаге установлены значения *R* для глюкобиоз, содержащих различные связи и различные полимеры глюкозы, и доказана связь между величиной *R* и строением молекул. Часть XIII см. РЖХим, 1958, 2808. Г. Бенин

19513. Применение изолятора при селекции дрожжей. Арпаи, Стухлик (Použitie izolátora pri selekcii kvasiniek. Arpai Ján, Stuchlík Václav), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 8, 182—184 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Изолятор, первоначально сконструированный для односпорового выделения грибков, успешно применен для изолирования дрожжей под микроскопом. Е. Журавлева

19514. Задачи в области ректификации спирта на ближайшие годы. Арефьев И. И., Спирт. пром-сть, 1957, № 4, 4—6

Рассмотрены вопросы, связанные с перспективным планом использования пищевого спирта и произ-ва ликеро-водочных изделий в СССР в ближайшие годы. Указывается на необходимость поисков путей улучшения качества и увеличения выработки спирта ректификата и спирта высшей очистки по линии повышения производительности и совершенствования конструкции ректификационных аппаратов с учетом достижений отечественной и зарубежной науки и техники в данной области. Г. Ошмян

19515. Влияние тиоаминокислот на образование высших спиртов при спиртовом брожении. Антониани, Федерикс, Флейшманн (Influence des thioaminoacides dans la formation des alcools supérieurs par fermentation. Antoniani C., Federico L., Fleischmann L.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 3, 220—222 (франц.; рез. англ., исп.)

При сбраживании сред, содержащих 12% инвертного сахара и необходимые для жизнедеятельности дрожжей питательные в-ва, метионин и цистин снижают активность дрожжей и не дают высших спиртов. Противоположное действие оказывает цистеин. Образование высших спиртов из цистеина объясняют переаминированием. Во всех опытах бражки содержали бутиловый и амиловый спирты. Г. Ошмян

19516. Определение малых количеств метанола в этиловом спирте и водках. Ранков, Попов, Йовчев (Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol in Äthylalkohol und Branntweinen. Rankoff G., Popoff A., Jovtscheff A.), Nahrung, 1957, 1, № 1, 96—102 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Изучено влияние отдельных факторов на точность колориметрич. определения 0,2—10 *мг/л* метанола (I) в этаноле (II) после предварительного окисления I в формальдегид. Рекомендуется следующий метод: исследуемый спирт или отгон разбавляют водой до крепости 10%; к 5 *мл* добавляют 0,25 *мл* H_3PO_4 (d 1,7) и 2 *мл* 3%-ного р-ра $KMnO_4$; смешивают, выдерживают 15 мин.; добавляют ~1 *мл* насыщ. р-ра щавелевой к-ты, смешивают, добавляют (после того как жидкость станет коричнево-прозрачной) 5 *мл* ~H_2SO_4 (1 объем H_2SO_4 + 3 объема H_2O); после обесцвечивания р-ра добавляют 5 *мл* реактива Шиффа (растворяют 0,5 *г* фуксина в 200—300 *мл* горячей воды, охлаждают, добавляют 12,5 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, в 100 *мл* воды с 10 *мл* HCl d — 1,19 и добавляют воды до 500 *мл*), хорошо размешивают, выдерживают в водяной бане при 30° ± 1° в течение 3 час. и фотоколориметрируют, пользуясь калибровочными кривыми. Пробы, содержащие > 2—3 *мл/л* I, предварительно разбавляют 10%-ной H_2SO_4. Погрешность определения ± 1—2%. Г. Ошмян

19517. Об изменении составных частей в процессе производства сакэ. 4. Модификация метода Хиллера и Ван-Слайка по осаждению азотистых соединений. Кагэяма, Кунисада. 5. Источники образования аминокислот в бражке. Сугита, Кагэяма (清酒釀造中に於ける各成分の變化. 第4報. A. Hiller. D. D. Van Slyke 氏窒素物分別測定變法に就て. 蔭山公雄, 國定則行. 第5報. 生酸系酒母のアミノ酸の生因に就て. 其の1. 杉田脩, 蔭山公雄), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 12, 538—543; 1956, 34, № 1, 1—7 (японск.; рез. англ.)

4. Разработан метод колич. фракционированного осаждения азотистых соединений с использованием в качестве осадителя 1%-ного р-ра фосфорновольфрамовой к-ты, вместо вольфрамата Na, что обеспечивает относительно более полное осаждение пептидов. Содержание общего N при определении должно быть < 100 *мг*%, а спирта < 5 об.%.

5. Установлено, что в условиях произ-ва сакэ расщепление белков риса происходит под влиянием содержащегося в рисовом койи комплекса, обладающего кислотными свойствами и протеазной активностью. Протеолитич. активность койи возрастает при предварительной обработке риса амилазой. Часть 3 см. РЖХим, 1958, 12758. Г. Ошмян

19518. Исследование сухого койи, применяемого для приготовления культур. (I). Влияние влажности среды и температуры выращивания на протеолитическую активность. Иноуэ (酒釀造用固形麴に關する研究. 第1報. プロテアーゼ活性に對する麴原料の水分及び製麴温度の影響について. 井上昂), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 6, 234—237, 21 (японск.; рез. англ.)

Выявлено, что % водорастворимого азота обезжиренных соевых бобов, используемых при приготовлении койи, возрастает с увеличением кол-ва воды, добавляемой к бобам при разваривании. Протеолитич. активность культуры койи очень подвержена влиянию воды, содержащейся в среде, и значительно сни-

жается при повышении начальной т-ры культивирования. Отсутствует прямая зависимость между весом мицелия и протеолитич. активностью сухого койи.

Г. Ошмян

19519. Использование сивушной колонны пятиколонного брагоректификационного аппарата как окончательной. Кунеевский В. С., Спирт. пром-сть, 1957, № 4, 32—34

В целях обеспечения отбора сивушного масла (СМ) в пределах норм (0,4%) сивушная эмульсия из ректификационной колонны (РК) была направлена непосредственно в маслопромыватель. Чтобы сивушная эмульсия из РК свободно поступала в фонарь, последний был поднят на высоту 1,2 *м*, считая от первой тарелки РК снизу, а маслопромыватель был установлен на 400 *мм* ниже обычного. Для повышения конц-ии СМ рекомендуется на 1—2 часа в сутки снижать скорость сгонки до 22—23 *дкл/час* и держать т-ру в нижней части РК 88—89° во время отбора СМ. Сивушная колонна была переоборудована для окончательной очистки ректификата (6 концентрационных и 11 выварных тарелок). Ректификат с 3—4 тарелок РК подвергается вторичной перегонке в дополнительной колонке, откуда 0,5% непастеризованного спирта направляется обратно в эпюрационную колонну. Качество ректификата заметно улучшается. Выход 97,8—98,2%. Для получения спирта высшей очистки необходимо раз в неделю очищать от накипи дефлегматоры эпюрационной и РК стальными ершами и 1—2 раза в месяц соляной к-той. Приведен подробный режим работы пятиколонного брагоректификационного аппарата производительностью 600 *дкл* в сутки.

Г. Ошмян

19520. Сравнительное исследование кривых старения рома и виски. Иригойен (Estudio comparativo de las curvas de añejamiento del ron y del whisky. Yrigoyen Juan Manuel), Ciencia (México), 1956 (1957), 16, № 9-10, 225—232 (исп.; рез. англ.)

Исследовано изменение состава виски и рома в ходе их выдержки в дубовых бочках в течение 42—48 месяцев. По всем показателям, за исключением содержания экстракта, получены одинаковые для обоих напитков данные. Крепость спирта несколько снижается за первые 3 месяца выдержки в результате разбавления водой, экстрагируемой из древесины свежепромытых бочек, а затем неуклонно возрастает с 51,25 до 53,8% для виски и с 40 до 40,9% для рома. Содержание общих и нелетучих к-т быстро возрастает первые 6 месяцев, после чего их прирост замедляется, хотя продолжается на всем протяжении выдержки. Содержание эфиров возрастает почти линейно с продолжительностью выдержки. Прирост альдегидов и особенно фурфурола заметно ниже для рома, чем для виски. Содержание высших спиртов остается практически неизменным за время выдержки. Заметно более низкое содержание экстракта и замедленный его прирост при выдержке в роме по сравнению с виски объясняется различием способов предварительной обработки бочек. pH рома снижается при выдержке больше чем у виски (в связи с различной крепостью). Снижение pH особенно заметно в первые месяцы выдержки.

Г. Ошмян

19521. Проблемы сырья в пивоварении. I, II. Кречмер (Rohstoffprobleme der Gegenwart. I, II. Kretschmer Karl-Friedrich), Brauwelt, 1957, B 97, № 77, 1436—1438, 1440—1444; № 78, 1573—1579 (нем.)

I. Обсуждаются вопросы снабжения пивоваренных з-дов доброкачественным ячменем и совместной работы специалистов пивоварения и селекционеров при выведении новых сортов пивоваренных ячменей. Рассмотрены также общие вопросы культивирования ячменя и влияние экологич. условий на его пригодность для хранения и соложения. Рекомендуется проведение воздушно-водяной замочки, наиболее полно и быстро стимулирующей процессы жизнедеятельности зерна, что подтверждается приведенным графич. материалом.

II. На табличном и графич. материале показано влияние качества ячменей на пригодность для соложения. Разбираются вопросы о роли микросоложения для практики работы пивоваренных з-дов и поставщиков ячменя, о рациональном возделывании ячменя, об особенностях ведения дрожжевого хозяйства.

П. Буковский

19522. Сравнительное двухлетнее изучение урожайности и пивоваренных качеств ярового ячменя различного происхождения и основных европейских сортов. Ауфхаммер, Фишбек (Vergleich der Kornerträge und der Brauqualität von Sommergerste aus zwei Jahrgängen, verschiedenen Herkünften und führenden europäischen Zuchtsorten. Aufhammer G., Fischbeck G.), Brauwelt, 1957, B97, № 77, 1430—1432, 1434—1435 (нем.)

Установлена зависимость урожайности, величины и однородности зерен, содержания сырого белка и экстракта от происхождения ячменя в опытах, проведенных в 1955 г. и в 1956 г. с ячменем 13 сортов. Влияние климатич. условий года сказывается больше на различии в строении белков и зависящей от него ферментативной активности (разница в выходе экстракта при грубом и тонком помоле, в степени растворения белка, в кол-ве экстракта при 45° по Хартонгу). Влияние сортовых особенностей наблюдается особенно сильно при неблагоприятных условиях произрастания ячменя. Применение в пивоваренном произ-ве чистосортного ячменя с известными качеств. показателями обеспечивает выработку пива высокого качества.

А. Емельянова

19523. О сушке ячменного солода. Шустер, Гриневальд (Darrprobleme. Schuster Karl, Grünewald Julius), Brauwelt, 1957, B97, № 77, 1446—1451 (нем.)

Изучалось влияние различных факторов на процесс сушки и качество светлого ячменного солода. Исследована динамика испарения воды и подвяливания солода при 20—85°, влияние величины и общего процента корешков зеленого солода на скорость сушки при постоянной т-ре 70°. Приведена серия опытов для установления рационального использования рециркуляции воздуха при сушке солода. Показана возможность получения светлых солодов высокого качества на одноярусных сушилках большой производительности.

П. Буковский

19524. Метод микросоложения для испытания проб. Часть II. Описание метода и сравнение его с макросоложением и способами предсказания качества солода. Банасик, Мир, Гаррис (A micro-malting method for nursery samples. Part II. Method and comparisons with macro-malting and prediction procedures. Banasik O. J., Myhre David, Harris R. H.), Brewer's Digest, 1956, 31, № 2, 63—[illegible] (англ.)

Предлагаемый метод микросоложения дает результаты, близкие с макросоложением, но полностью отличается от способа предсказания экстрактивности и диастатич. силы солода. Макрометод был сокращен и значительно упрощен без снижения его точности, изменен способ замочки ячменя, установлено 3-дневное прорастание и сушка в два приема со строгим контролем т-ры. Часть I см. РЖХим, 1957, 562[illegible]

А. Емельянова

19525. Техника лабораторного микросоложения. Уитмор, Спарроу (Laboratory micro-malting

technique. Whitemore E. T., Sparrow D. H. B.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 5, 397—398 (англ.)

Проращивание 30 *г* замоченного до 42—45% влажности ячменя проводят в пробирке при ~17°, помешивая время от времени для устранения переплетания корней. Сушку производят в печи с вентилятором в три стадии: 24 часа при 50°; 8 час. при 60° и 16 час. при 71°. Затор для определения экстракта делают из 5 *г* дробленого солода. А. Емельянов

19526. Токовая микросолодовня. Шустер (De micromouterij op vloer. Schuster K.), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1956—1957, 15, № 1, 27—31 (флам.)

19527. О действии бромноватокислого калия, добавленного к воде для замочки ячменя. Мейси, Стоуэлл (Preliminary observations on the effect of potassium bromate in barley steep-water. Macey Alan, Stowell K. C.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 5, 391—396 (англ.)

В опытах лабор. соложения ячменя найдено, что при оптимальной конц-ии 500 γ/*г* $KBrO_3$ в последней смене воды снижаются протеолитич. активность, дыхание и образование корешков при прорастании ячменя, которое проходит медленнее, чем у необработанного ячменя. Потери при соложении снижаются на 1—2%, экстрактивность готового солода повышается на 454—681 *г* на 1,14 *л*. Остаток $KBrO_3$ в солоде < 5 γ/*г*, вкусовые качества и консистенция его почти нормальны. Соли йодноватой или хлорноватой к-т не дают подобного результата. А. Емельянов

19528. Простой прибор для определения влажности пивоваренного ячменя и солода. Бастеларе (Een eenvoudig instrument voor vochtbepalingen in de brouwgerst, weekgerst en groenmout. Bastelaere G. R. van), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1955—1956, 15, № 5-6, 107—110 (флам.)

Описан сушильный шкаф, снабженный двумя ИК-лампами по 250 *вт*, в котором определяют влажность ячменя (солода) в два приема: сначала подсушивают цельное зерно, затем его измельчают и высушивают до постоянного веса. К. Герцфельд

19529. О горьких веществах хмеля и их использовании. Клебер (Über die Bitterstoffe des Hopfens and deren Ausnutzung. Kleber W.), Brauwelt, 1957, B97, № 86, 1775—1781 (нем.)

Обзор. Библ. 76 назв. А. Е.

19530. Сравнительное изучение методов анализа хмеля. Новые методы анализа α-кислот и других компонентов смол. Бишоп (Recent methods of analyses for alpha acids and other resin components. Bishop L. R.), Brewers Digest, 1957, 32, № 8, 40—46 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 75879.

19531. Фильтрация сусла. Лир (Scezování sladiny. Lier Karel), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 9, 199—200 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Обсуждаются недостатки существующих способов фильтрации в фильтрационном чане. Осветление сусла и промывных вод лучше производить, пропуская их через фильтрпресс или хмелевую дробину. А. Емельянов

19532. Выхода и потери в пивоварении. Эрнст Ausbeute und Schwand von der Praxis aus gesehen. Ernst Josef), Brauwelt, 1957, B97, № 77, 1482—1485 (нем.)

Рассматриваются причины потерь экстракта и готового пива, а также пути уменьшения их, от процесса соложения ячменя до реализации пива. Рекомендуемые мероприятия по сокращению потерь на всех стадиях сводятся к рациональному использованию имеющегося оборудования, а также оснащению произ-ва центрифугами, сепараторами, кизельгуровыми фильтрами, дрожжевыми прессами и другим современным оборудованием. Отмечается, что в практике учета потерь на з-дах основное место занимают объемные потери. Учет выходов по сухому экстракту, предложенный еще в годы войны (4% потерь экстракта), в практич. работе предприятий занимает незначительное место. П. Буковский

19533. О балансе выходов варницы. Мендль (Über die Ausbeutebilanz. Mändl Bernhard), Brauwelt, 1957, B97, № 77, 1475—1578, 1480—1481 (нем.)

Обсуждены теоретич. обоснования форм учета выходов экстракта (Э) варочного отделения пивоваренных з-дов. Суммируя отклонения в учете выходов Э, встречающихся на практике, автор делает вывод, что используемые ф-лы подсчета вполне объективны и предлагает уточненную ф-лу для подсчета потерь Э в дробине в процентах к воздушно-сухому солоду: $E_v = (e \cdot Tr_a)/(100 - e)$, где E_v — потери Э в дробине в пересчете на воздушно-сухой солод, e — вымываемый + невымываемый Э сухого в-ва дробины, Tr_a — абсолютно сухое в-во дробины. Особо подчеркивается необходимость тщательного выполнения анализов при обработке дробины, а также всех измерений объемов сусла. П. Буковский

19534. Определение углекислоты, азота и кислорода в пиве. Штейнхофф (Zur Bestimmung von Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff in Bier. Steinhoff W.), Brauwelt, 1957, B97, № 78, 1547—1548 (нем.)

Предлагается упрощенная ф-ла для расчета объема воздуха в бутылке с пивом по парц. давлению N_2. См. РЖХим, 1955, 27941. А. Емельянов

19535. Определение летучих соединений серы. II. Дополнительные данные об определении сероводорода в пиве. Бреннер, Оуэйдс, Голызняк. III. Определение меркаптанов. Бреннер, Оуэйдс, Гатче, Голызняк (Determination of volatile sulfur compounds. II. Further notes on hydrogen sulfide in beer. Brenner M. W., Owades J. L., Golyzniak R. III. Determination of mercaptans. Brenner M. W., Owades J. L., Gutcho M., Golyzniak R.), Amer. Brewer, 1955, 88, № 1, 43—46; № 2, 48—52, 63 (англ.)

II. Вводятся следующие изменения в предложенную ранее пропись (см. сообщение I, РЖХим, 1954, 50268): 1) H_2S выделяют и улавливают р-ром ацетата Zn при ~20° (вместо 85°); 2) кол-во HCl увеличивают до 240 *мл*; 3) H_2S абсорбируют 20 *мл* 2%-ного ацетата Zn (вместо 40 *мл*). Конечный объем ацетата Zn для получения синего цвета (от метиленового синего) 25 *мл* (вместо 50 *мл*). Исследованы влияния pH, дрожжей, т-ры и хранения на содержание H_2S в пиве и в эле.

III. Предлагаемый метод основан на хим. восстановлении S в H_2S и измерении кол-ва последнего. Показано, что следы меркаптанов являются нормальными компонентами пива, участвующими в образовании его аромата. Под действием света в пиве (эле) образуются дополнительные кол-ва меркаптанов, придающих ему неприятный привкус. А. Емельянов

19536. Общее содержание сульфгидрильных групп в пиве. I. Аналитический метод. Бреннер, Якаб, Оуэйдс (Total sulphydryl content of beer. I. Analytical method. Brenner M. W., Jakab Gizella, Owades J. L.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 5, 408—414 (англ.)

Описана модификация метода амперометрич. титрования Бенеша, состоящая в добавлении глутатиона к пиву, титруемому $AgNO_3$ в кол-ве точно эквивалентном кол-ву ионов Ag^+. Глутатион реагирует со свободным ионами Ag^+; остаток SH (из глутатиона)

29*

равен содержанию его в пиве. После этого свободный SH снова быстро титруют $AgNO_3$, избегая этим помех при длительном титровании. Установлено в 31 образцах американского пива среднее содержание SH: 1,29 γ/*г*. А. Емельянов

19537. К изучению пива с излишним пенообразованием. Торне, Хельм (Contribution to the study of overfoaming beer. Thorne R. S. W., Helm E.), J. Inst. Brew., 1957, **63**, № 5, 415—435 (англ.)

Присутствие Co (в виде простых солей, напр. хлорида) в конц-ии 0,2—1,0 ч. на 1 млн. ч. пива полностью (или почти полностью) устраняет излишнее пенообразование и способствует улучшению пеностойкости и адгезионных свойств пены. В указанной конц-ии Co не влияет на вкус пива и удовлетворяя требованиям здравоохранения. Предполагается, что в данном случае Co соединяется с пептидами пива в форме поверхностно-активных комплексов, инактивирующих центры пенообразования. А. Емельянов

19538. Обработка пива в подвалах. Осборн (Brewery cellar operations. Osborn P. W.), Austral. Brew. and Wine J., 1956, **75**, № 3, 28, 32; 1957, **75**, № 4, 24—26; № 5, 14, 16 (англ.)

19539. Новые пути рационального использования холода в пивоварении. Леопольд (Neue Mittel — neue Wege in der Gär — und Lagerkellerkühlung. Leopold Karl-Friedrich), Brauwelt, 1957, **B 97**, № 78, 1585—1590 (нем.)

Описывается опыт эксплуатации вновь выстроенной бродильни с новой системой охлаждения. Бродильные танки изготовлены из нержавеющей стали. В них помещены змеевики для охлаждения из нержавеющей стали. Для лучшей герметизации вся система охлаждения изготовлена цельносварной. Холодильная станция и приборы автоматич. регулирования т-ры находятся в соседнем, изолированном от бродильного подвала, помещении. Каждый бродильный чан снабжен индивидуальными приборами (магнитный вентиль и термостат), позволяющими устанавливать в чане любую заданную т-ру. В систему охлаждения (змеевики в чанах) пускается не охлажденная вода или рассол, как обычно принято, а непосредственный хладагент — жидкий аммиак. Отказ от ступенчатого использования хладагента и применение приборов автоматич. контроля позволили значительно повысить коэф. полезного действия холодильной установки. Дается эскизная схема автоматич. регулирования т-ры в бродильных чанах. П. Буковский

19540. Применение пластмасс в пивоваренном производстве. Реберг (Ueber die Verwendung von Kunststoffen in der Brauerei. Rehberg Reinhard), Wiss. Beilage «Brauerei», 1957, **10**, № 9, 107—110 (нем.)

Даны общие сведения о химизме и технологии получения высокополимерных синтетич. пластмасс (П) и высказаны соображения о целесообразности широкого использования для пивоварения индифферентных П, как полиэтилен и его фторо- хлорпроизводные, полиизобутилен, полиамиды и др. Все указанные П термостойки в широком диапазоне т-р, а также устойчивы к влиянию к-т, щелочей, дезинфекционных средств. В настоящее время проводятся опыты по изготовлению бочек из П для реализации пива емк. 30, 50 и 100 *л*. Полиамидные П используют для осмолки обычных бочек из деревянной клепки. Очень широко применяют на пивоваренных з-дах трубы из П. Отмечена желательность применения П для покрытия бродильных и лагерных емкостей. П. Буковский

19541. Защита от коррозии на пивоваренных заводах. Хебберлинг (Rostschutz in Brauereien. Hebberling Hans), Brauerei, 1957, **11**, № 77-78, 546—547 (нем.)

19542. Об удалении ацетальдегида и этанола из растворов при производстве глицерина брожением. Загродзкий, Высоцкий (Badania nad usuwaniem aldehydu octowego i etanolu z roztworów jako przyczynek do produkcji gliceryny fermentacyjnej. Zagrodzki Stanisław, Wysocki Stanisław), Lesz. nauk. Politechn. łódzkiej. Chem. spoż., 1955, № 5, 25—36 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовались возможности удаления ацетальдегида (I) и этанола (II) из бродящего сусла при производстве глицерина брожением. Установлено, что удаление I и II продуванием воздуха протекает легко и с хорошим выходом при 30°. Удаление I методом перегонки как в вакууме, так и при атмосферном давлении протекает с большой скоростью и при хорошем выходе. Перегонка при 30° проводилась под давл. ~30 *мм* рт. ст. Проводились опыты по регенерации I из альдегидосульфита (III) под атмосферным давлением и 30 *мм* рт. ст. Установлено, что разложение III под атмосферным давлением и удаление I не протекает до конца, причем, чем больше избыток сульфита, тем протекание слабее и медленнее. Удаление I из III путем вакуумной перегонки при более низких т-рах дает результаты хуже, чем под атмосферным давлением при высокой т-ре. M. Hulanicka

19543. Применение хромометрического метода для определения спирта в уксусах и спиртосодержащих пищевых продуктах. Ришар (Application de la méthode chromométrique au dosage de l'alcool dans les vinaigres et dans quelques produits alimentaires oligo-alcoolés. Richard Claude), Ann. falsific. et fraudes, 1957, **50**, № 577, 8—15 (франц.)

Видоизменен метод Никлу для определения содержания спирта в уксусах и других пищевых продуктах. В круглодонную колбу на 500 *мл* берут 200 *мл* анализируемого уксуса, нейтрализуют по сухому фенолфталеину NaOH и отгоняют без потерь 20 *мл* за 20—30 мин. В конич. колбу с притертой пробкой на 50 *мл* берут последовательно 10 *мл* воды, 10 *мл* 0,1 н. реактива (4,9 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 1 *л* HNO_3, *d* 1,38) и 0,1—1 *мл* дистиллята и выдерживают при ~20° 30 мин., после чего переносят в конич. колбу на 300 *мл*, содержащую 10 *мл* 1%-ного р-ра KJ, и через 2 мин. титруют 0,1 н. р-ром гипосульфита. Г. Ошмян

19544. Удаление угриц из уксуса. Фальконе, Паван (Eliminacão da anguillula do vinagre. Falcone Miguel, Pavan Agenor), Ingenharia e quím., 1956, **8**, № 3, 3—6 (порт.)

Уксусные угрицы, принадлежащие к нематодам (*Turbatrix aceti*, а также *Anguillula aceti*), паразитируя в уксусе, уменьшают выход уксусной к-ты и вызывают порчу уксуса. Для удаления угриц из уксуса применили р-р $AgNO_3$ в конц-ии от $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ *г/л* при содержании 1000—4000 паразитов в 1 *мл* уксуса (с последующей фильтрацией). Способ проверен в полузаводских условиях (установка кафедры биохимии университета в Сан-Паулу) при дозе $AgNO_3$ $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ *г/л*. Наблюдения в течение 8 месяцев показали отсутствие в уксусе угриц. Н. Простосердов

19545. Изучение пригодности мелассы свеклосахарного производства для производства лимонной кислоты брожением. Ковач, Левицкая, Каминский (Badania nad różnymi melasami do celów fermentacji cytrynowej. Kovats Jan, Lewicka Maria, Kamiński Stanisław), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 4, 156—161 (польск.; рез. русск., нем.)

Установлено, что непригодность мелассы (М) для получения лимонной к-ты (I) путем брожения обусловлена многочисленными причинами, не всегда поддающимися учету, и, что выявленная для определенного образца М взаимосвязь между хим. показателями

и пригодностью для произ-ва I не всегда применима к другим образцам М. При pH 7,5—9,0 ~40% образцов М оказались пригодными для произ-ва I, при снижении pH до 7—7,5 менее пригодными, а при pH <7 непригодным; при интенсивности окраски М в пределах 250—450° Штаммера ~50% образцов М оказались пригодными, при окраске 450—550° Штаммера 25%, а при окраске >550° Штаммера не оказалось ни одного пригодного образца М. Присутствие 1—1,9% летучих к-т не оказывает влияния на качество М, тогда как при >1,9% качество М ухудшается. Г. Ошмян

19546. **Успехи и работы в области физиологии брожения, обработки вина и химии вина. Часть XII.** **Хенниг** (Fortschritte und Arbeiten auf dem Gebiet der Gärungsphysiologie, Weinbehandlung und Weinchemie. Teil XII. Hennig K.), Dtsch. Wein-Ztg, 1957, **93**, № 27, 520, 522 (нем.)
Обзор работ. Библ. 22 назв. Г. Н.

19547. **Новая бактериальная болезнь десертных сладких вин. Дюпюи** (Une nouvelle altération bactérienne dans les vins de liqueur. Dupuy P.), Ann. Inst. nat. rech agron., 1957, **E6**, № 1, 93—102 (франц.)
Изучено заболевание французских мускатных вин, близкое по симптомам к молочнокислому скисанию десертных крепких вин в Средней Азии, Калифорнии, Австралии и Южной Африке. Больное вино выделяет пузырьки газа, мутнеет и дает обильный осадок. Вязкость вина увеличивается, яблочная к-та исчезает, содержание молочной к-ты возрастает, появляется маннит. Установлено образование полиозидов. Выделены и описаны возбудители болезни, отнесенные к *Lactobacillus P.* Н. Простосердова

19548. **Изучение и классификация винных дрожжей Жиронды. Домерк** (Étude et classification des levures de vin de la Gironde. Domercq Simone), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, **E 6**, № 1, 5—58; № 2, 139—183 (франц.)
Из винограда и бродящего сусла выделено и идентифицировано 2023 штамма дрожжей, которые классифицированы в 28 видов, представляющих 11 родов, из которых 5 спорогенных. Кроме обычных методов идентификации, проводили избирательное сбраживание глюкозы и фруктозы, которое давало четкое различие для некоторых видов. Идентифицированы виды: *Kloeckera apiculata, Kloeck, africana, Kloeck, jensenii; Torulopsis bacillaris, Torulopsis famata; Brettanomyces vini; Candida pulcherrima (Candida mycoderma); Rhodotorula mucilaginosa; Saccharomyces ellipsoïdeus, Sacch. oviformis, Sacch. bayanus, Sacch. chevalieri, Sacch. fructuum, Sacch. carlsbergensis, Sacch. uvarum, Sacch. florentinus, Sacch. steineri, Sacch. heterogenicus, Sacch. acidifaciens, Sacch. elegans, Sacch. veronae; Saccharomycodes ludwigii; Torulaspora rosei, Torulaspora delbrueckii; Hansenula anomala; Pichia fermentans, Pichia membranaefaciens; Debaryomyces hansenii.* Определена спиртообразующая способность видов. *Kloeckera apiculata* образует 3—6° спирта, a *Sacch. ellipsoideus* 8—17°. В начале и в первой фазе брожения преобладают неспорогенные дрожжи: *K. apiculata* для красного сусла и *K. apiculata* и *T. bacillaris* для белого, затем их вытесняют спорогенные, особенно *Saccharomyces* и *T. rosei.* В конце брожения доминируют *Sacch. oviformis*, характеризующиеся высоким спиртообразованием. В винах после длительного хранения найдены *Saccharomycodes ludwigii, Sacch. acidifaciens, Sacch. ovidoemis* и др., вызывающие вторичное брожение. Библ. 31 назв. Г. Валуйко

19549. **Обогащение сусла экстрактивными веществами мезги до брожения. Аршинр** (Nouvelle expérience dont les conclusions rendent possibles des simplifications importantes de la vinification basée sur dissolution des matières extractives avant fermentation (Réalisée en 1956, Archinard P.), Progr. agric. et vitic., 1957, **147**, № 20-21, 279—284 (франц.)
Способ предложен Бургундской опытной станцией в Бонне. Раздавленный виноград сульфитируют большими дозами SO_2 (в холодных районах или в холодные годы 50—60 *г/гл*), сусло настаивают на мезге в течение 5 суток, всю массу нагревают до 65°, затем отделенное сусло сбраживают при благоприятной т-ре. Установлено, что такая обработка обеспечивает некоторое уменьшение кислотности, полное отсутствие SO_2, инактивирует окислительные ферменты, чем устраняется возможность возникновения касса. В жарких районах или в жаркие годы можно оставлять SO_2 до 15—20 *г/гл.* Приводятся расчеты и описание простейшей аппаратуры. По-видимому, экстракция мезги нагреванием может быть применена и к произ-ву белых вин. Н. Простосердова

19550. **Новое в производстве вина типа Херес. Моталев С. В., Бережковский Е. А.,** Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 4, 323—325
Установлено, что посев дрожжей распылением по всей поверхности вина обеспечивает равномерное развитие пленки и позволяет хересовать слабоградусные вина. На основании обратной зависимости между массой хересной пленки и ее биохим. активностью рекомендуют закрытое хересование вин (при ограниченном доступе воздуха к пленке). Необходимо внедрение в произ-во местных хересных дрожжей Узбекистана. Г. Новоселова

19551. **Коллоидная стабилизация вин. Бертуцци** (Contributi alla stabilizzazione colloidale dei vini. Bertruzzi A.), Riv. viticolt. e enol., 1957, **10**, № 2, 45—48; № 3, 89—96 (итал.)
Исследовано влияние мгновенной пастеризации (лампоризации) на коллоиды вин. После коагуляции и осаждения коллоиды удаляют фильтрацией. Белые вина защищаются от колл. помутнений труднее красных. Н. Простосердова

19552. **Стабилизация вин. II. Техника измерения окислительно-восстановительного потенциала и ее применение при исследовании влияния аскорбиновой кислоты на вино. Черутти** (Sulla stabilizzazione del vino. Nota II. Applicazione pratica delle misure di potenziale ossidoriduttivo ed ulteriori risultati sperimentali su vini trattati con acido ascorbico. Cerutti Giuseppe), Alimentazione, 1956, **6**, № 11, 11—14 (итал.; рез. франц.)
При помощи аппарата SIS pH = QL исследован окислительно-восстановительный потенциал вин до и после прибавления аскорбиновой к-ты в разных дозах и через разные промежутки времени. Величина rH нормальных, здоровых вин 15—17, больных и нестойких >20. Аскорбиновая к-та при миним. дозе 30 *мг/л* (а в некоторых случаях до 120 *мг/л*) снижает rH вина и улучшает его качество и органолептич. свойства. Часть I см. РЖХим, 1957, 39703. Н. Простосердов

19553. **Влияние тепловой обработки на вина Корбьер (отроги Восточных Пиринеев. Южная Франция). Буаксо** (Influence de températures diverses sur les vins des Corbières. Boixo M. de), Compt. rend. Acad. agric. France, 1957, **43**, № 1, 34—37 (франц.)
На старение розового вина Корбьер крепостью 16° благоприятно влияет т-ра от +8 до +10°. Высокая т-ра (26°) действует неблагоприятно. Особенно плохое влияние оказывает т-ра от —5 до —7°, вино плохо сохраняется, склонно к скисанию. Т-ра —15° дала наилучшие результаты, что объясняют природой вина. Н. Простосердова

19554. **Выпадение винного камня. Хаусхофер** (Weinstein — und Kalziumtartratausfällung. Haus-

hofer Hans), Österr. Weinzeitung, 1957, 12, № 2, 8—9 (нем.)

Исследованы причины выпадения винного камня при раннем розливе вина в бутылки. Описаны меры борьбы с ним. При снижении кислотности вина нейтр-цией известью винный камень должен быть удален искусственно выдерживанием вина на холоду (при —4, —5°) в течение 6 недель до розлива в бутылки. Не должно быть разницы между т-рами подвалов при бочечной и бутылочной выдержке. Выпадение винного камня можно ускорить применением мешалок и внесением в вино порошка винного камня для образования центров кристаллизации. Пиросульфит калия, применяемый для ополаскивания бутылок, лучше заменить сернистой к-той. Чтобы избежать попадания солей кальция из фильтрующих сред в вино, первые порции, выходящие из фильтра, следует отделять, а также обратить внимание на более тщательное изготовление фильтрующих сред.

Н. Простосердова

19555. Помутнение вин, вызываемое пробкой. Кейль (Zákal vin způsobený korkem. Keil Milan), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 8, 181 (чешск.)

Корковые пробки часто являются источником инфекции и вызывают помутнение вин. Следует обращать особое внимание на присутствие в порах пробки спор плесени.

Н. Баканов

19556. Механизм образования медного касса в белых столовых винах. II. Турбидиметрические и другие физико-химические исследования. Лактон, Джослин (Mechanism of copper casse formation in white table wine. II. Turbidimetric and other physico-chemical considerations. Luktorn A., Joslyn M. A.), Food. Res., 1956, 21, № 4, 456—476 (англ.)

Изучали влияние SO_2 и белков вина на образование медного касса, а также состав и свойства осадков (дифракцией рентгеновских лучей и электрофорезом) и степень помутнения вина (турбидиметром). Предложена схема механизма образования медного касса, основанная на присутствии в вине серы, белков и Cu_2S. Р-ция может идти разными путями. Присутствие в осадке Cu_2S указывает на восстановление Cu^{2+} в Cu^{+}. Р-ция идет медленно, но ускоряется адсорбцией на молекулах белка. Другой возможный путь р-ции может быть объяснен присутствием неизвестного восстановителя. Часть I см. РЖХим, 1957, 53205.

Н. Простосердова

19557. Применение комплексонов при анализе вин. II. Беттиньи (L'utilisation des complezons dans l'analyse des vins. (II). Bettignies G. de), Compt. rend. Acad. agric. France, 1957, 43, № 10, 544—549 (франц.)

Разработан метод определения Fe в красных и розовых винах титрованием р-ром комплексона II (при подкислении до pH 2,1—2,6 1 н. р-ром HNO_3) с применением в качестве индикатора эфирной вытяжки $Fe(CNS)_3 \cdot 3H_2O$. Анализ длится несколько минут. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 2885.

Г. Валуйко

19558. Быстрые методы серийного технического анализа в виноделии. Маевская, Стец (Wybór i adaptacja szybkich metod seryjnej analizy technicznej w przemyśle winiarskim. Majewska B., Stec H.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 6, 274—275 (польск.)

Рассматриваются преимущества и недостатки существующих методов определения летучих к-т и сахаров в винах и целесообразность их видоизменения в целях ускорения анализов при соблюдении достаточной точности определений.

Г. Ошмян

19559. Обнаружение разбавления венецианских вин водой или прибавления к ним спирта. Джентилини, Каппеллери (Sull' applicabilità ai vini veneti di alcune regole proposte per svelare l'annacquamento e l'alcolizzazione. Gentilini L., Cappelleri G.), Riv. viticolt. e enol., 1957, 10, № 4, 122—132 (итал.)

Исследована возможность применения правил Готье и Альфена при исследовании венецианских вин. Число Готье — сумма содержания спирта, выраженного в об.%, и титруемой кислотности в ‰ (H_2SO_4) — для натуральных вин должно быть > 8 и < 17. Число Альфена — отношение кол-ва нелетучих к-т в ‰ (H_2SO_4) + 0,7 (среднее содержание в винах летучих к-т в *г/л*) к содержанию спирта в об.% — для натуральных французских вин постоянно и равно 0,07. Правила проверялись на большом кол-ве образцов венецианских заведомо натуральных вин и вин с прибавлением 10—20% воды, и оправдывались далеко не во всех случаях. Правильного результата не гарантируют и поправки, предложенные Табури — Мимо. Разбавление водой маскируется еще более при подкислении прибавляемой воды.

Н. Простосердова

19560. Обнаружение бора в натуральных винах провинции Павия (Италия). Бьонда (Contrôle de la teneur en bore des vins naturels de la province de Pavie (Italie). Bionda G.), Ann. falsific. et fraudes, 1957, 50, № 577, 15—22 (франц.)

Вопрос о возможности естественного присутствия в винах бора до последнего времени не получал окончательного решения. Разработан электрофотометрич. метод определения бора в винах с использованием р-ции бора с ацетилхиноализарином (комплексное соединение) и применением колориметра Ланге. Составлена стандартная кривая для определения содержания бора по светопоглощению. В 39 исследованных образцах натуральных вин провинции Павия найдено 17,1—68,5 *мг/л* бора в пересчете на H_3BO_3.

Н. Простосердова

19561. Применение пластических масс в виноделии. Декомбль, Крепи (Emploi des matieres plastiques dans l'industrie vinicole. Descombles, Grespy), Vignes et vins, 1956, № 53, 12—[illegible] (франц.)

Рассмотрены вопросы, связанные с применением стойких пластмасс при изготовлении инвентаря и трубопроводов для винодельческого производства.

Н. Простосердова

19562 К. Хранение и подработка зерна в спиртовом производстве. Бублий В. Ф., Пылин В. А., М., Пищепромиздат, 1957, 132 стр., илл., 3 р. 90 к.

19563 К. Виноделие и вина Молдавии. Калугина Г. И., Самарский А. Т., Руднев Н. М. М., Пищепромиздат, 1957, 180 стр., илл., 5 р. 65к.

19564 К. Виноградные вина и их диетические свойства. Простосердов Н. Н., М., Пищепромиздат, 1957, 115 стр., илл., 2 р. 90 к.

19565 Д. Разработка аналитического метода с применением лабораторной аппаратуры собственной конструкции для уточнения определения разницы в экстрактивности солода и соотношения белков в растворе под действием варки. Шуберт (Ausarbeitung einer analytischen Methodik in Verbindung mit einer selbstkonstruirten Laboratoriumsapparatur zur Präzisierung der Differenzbestimmung im Malz sowie der Eiweißlösungsverhältnisse in bezug auf die sudgemäßen Auswirkungen. Schubert Ernst. Diss., Landw.-gärtner. F. Berlin, 1954, 129, 11 Bl. ill.— Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1383 (нем.)

19566 П. Способ приготовления кислого солода (Verfahren zur Herstellung von Sauermalz) [Willi Röhm]. Пат. ФРГ 956931, 24.01.57

Зеленый солод карамелизируют ~3 часа) при 70° во вращающемся обогреваемом барабане, не допуская значительного уменьшения влажности, охлаждают до 45—50° и вводят в него чистую культуру молочнокислых бактерий (в частности *Bacillus Delbrücki*), выраженных на сусле. При этом повышают влажность солода до 45—50%. Для получения лучшего результата карамелизованный солод с чистой культурой молочнокислых бактерий держат короткое время под вакуумом, а затем быстро повышают давление до атмосферного и проводят молочнокислое брожение при 45—50°, после чего кислый карамелизованный солод подсушивают теплым воздухом. А. Емельянов

19567 П. **Способ приготовления берлинского светлого пива с постоянной кислотностью.** Баррах (Verfahren zur Herstellung eines Berliner Weissbieres mit Konstantem Säuregrad. Barrach Walter). Пат. ФРГ 958464, 21.02.57

80% сусла, приготовленного известным способом, оставляют в подвале бродить, задавая берлинские дрожжи для светлого пива (симбиоз дрожжей верхнего брожения с молочнокислыми бактериями), остальные 20% неохмеленного сусла заправляют культурой *Saccharobacillus pastorianus var. baroliensis* для получения необходимой кислотности (при 30°). Обе части сусла соединяют затем со свежим экстрактом, дрожжами и осветляющими средствами и проводят дображивание на холоду. Дальнейшее кислотообразование прекращают обеспложивающей фильтрацией. А. Емельянов

См. также: Винодельческая промышленность Молдавии 16691. Роль витаминов В в произ-ве сакэ 8022Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова А. Л. Прогорович*

19568. **Научные вопросы в пищевой промышленности.** Нелман (Science's impact on the food industry. Knelman F. H.), Canad. Chem. Process., 1957, 41, № 7, 44—46, 48—49 (англ.)

19569. **К вопросу интенсификации технологических процессов в пищевой промышленности.**— (Z zagadnień intensyfikacji procesów technologicznych w przemyśle spożywczym.—), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 11, 374—375 (польск.)

19570. **8-й ежегодный съезд общества технологов консервной промышленности в Бергене. 23—26 апреля 1956 г.** Кверндланн (Konservindustriens Teknologforening's. 8. arsmøte, Bergen 23.—26 april 1956. Kverneland Ole C.), Tidsskr. hermetikind, 1956, 42, № 5, 201—205 (норв.)

19571. **Применение антибиотиков для консервирования пищевых продуктов.** Партман (Antibiotica in der Lebensmittelkonservierung. Partmann W.), Z. Lebensmittel-Untersuch und.-Forsch., 1957, 106, № 3, 210—227 (нем.)

Обзор. Библ. 122 назв. А. П.

19572. **Новые способы консервирования продуктов и их упаковка.** Брадфорд (New food processes will set packaging problems. Bradford Enid A. M.), Brit. Packer, 1957, 19, № 7, 477—479 (англ.)

Обзорная статья о применении антибиотиков и радиоактивного излучения для предохранения продуктов от порчи и задачах соответствующей их упаковки. А. Кононов

19573. **Применение нагревания или облучения для пастеризации.** Петурссон (Hitun eda geislun til gerilsneydingar. Pétursson Sigurdur), Aegir, 1956, 49, № 3, 45—47 (исл.)

Обзорная статья. А. П.

19574. **Исследование формул определения давления при термической стерилизации пищевых продуктов в стеклянных банках.** Илиев (Изследване на формулите за определяне на наляганетo, получено при термичното стерилизиране на хранителни продукти в стъклени буркани. Илиев П.), Научн. тр. Висш ин-т хранит. и вкус. пром-ст. Пловдив, 1956, 3, 401—408 (болг.; рез. русск.)

Критически рассмотрены ф-лы Дикиса и Мальского (Дикис М. Б., Мальский А. Н. Оборудование консервных з-дов. М., 1951) и Рабинера (РЖХим, 1954, 45769), предложен метод определения коэф. объемного расширения банки и продукта. А. П.

19575. **Применение силиконов в молочной и пищевой промышленности.** Тодд (The uses of silicones in the dairy and food processing industries. Todd C. W.), J. Milk and Food Technol., 1956, 19, № 4, 94—99 (англ.)

Обзор. Библ. 12 назв. Л. К.

19576. **Газовая хроматография — новый метод для разделения и идентификации летучих компонентов в пищевых продуктах.** Димик, Корс (Gas chromatography — a new method for the separation and identification of volatile materials in foods. Dimick K. P., Corse J.), Food Technol., 1956, 10, № 8, 360—364 (англ.)

Предложен аппарат для выделения и концентрирования летучих в-в, содержащихся в пищевых продуктах, методом газово-жидкостной хроматографии. Дано описание процесса выделения и идентификации этих в-в. В. Н.

19577. **Хроматографический метод определения содержания сахара в пищевых продуктах.** Беккер (Zur Papierchromatographie der Zucker in Lebensmitteln. Becker Erich), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, 104, № 2, 122—126 (нем.)

Описан метод определения содержания сахара хроматографией на бумаге с использованием в качестве р-рителя смеси *н*-бутанол — пиридин — вода (3 : 2 : 1,5) и в качестве проявителей р-ра фталевой к-ты в анилине (для определения редуцирующих сахаров) и р-ра нафторезорцина в трихлоруксусной к-те (для определения нередуцирующих сахаров). Б. Кафка

19578. **Проблема химической токсикологии пищевых продуктов.** Бергнер (Probleme der chemischen Toxikológie bei Lebensmitteln. Bergner K. G.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1956, 96, № 36, 811—813; № 37, 840—842 (нем.)

Обсуждаются вопросы токсичности пищевых продуктов, обусловленной естественным присутствием в них вредных в-в (соланин в картофеле) и применением хим. агентов при их произ-ве. При отсутствии строгого контроля хим. обработка продуктов может привести к снижению их пищевых качеств и вредному влиянию на здоровье людей, потребляющих и изготовляющих эти продукты, или к серьезным отравлениям при употреблении этих продуктов в пищу. Библ. 27 назв. А. Травин

19579. **Опыт полярографического определения цинка в некоторых пищевых продуктах.** Пшибыльский, Шишко (Proba polarograficznego oznaczania cynku w niektorych artykułach żywności. Przybylski Edmund, Szyszko Edmund), Roczn. Państw. zakł. hig., 1954, 5, № 4, 383—388 (польск.; рез. русск., англ.)

Навеску продукта озоляют в муфельной печи при 450°, растворяют в 1 *мл* конц. HCl, переносят в мерную колбу на 50 *мл*, добавляют 5 капель метилрота, доводят р-р до желтоватой окраски вначале конц., а затем 5%-ным NH_4OH, дополняют водою до метки

и полярографируют вначале смесь 1 *мл* полученного р-ра с 1 *мл* 60%-ного $CaCl_2$, а затем с добавлением типового р-ра с заведомо известным содержанием Zn. Результат определения высчитывают по ф-ле $X = e \cdot V_2 \cdot h/(h_1 \cdot V_1 - h \cdot V)$, где V — объем исследуемого р-ра при первом определении; V_1 — объем р-ра после добавления типового р-ра; V_2 — объем добавляемого типового р-ра; e — конц-ия Zn в типовом р-ре; h — высота волны при 1-м определении; h_1 — высота волны при 2-м определении. Продолжительность полного анализа ~7 час., из которых 6 час. на процесс озоления. Точность определения ± 5% при содержании Zn в пределах 0,5—10 *мг/кг* пищевого продукта. Погрешность определения незначительно возрастает при более низких конц-иях Zn. Определения проводили с помощью прибора Гейровского V 301, 1951, при напряжении 4 *в*, т-ре 25°, весе капли 8,9 *мг* и времени стекания 1 капли 2,5 сек. Приводятся эксперим. данные определения Zn описанным методом в мясных, молочных, мучных и овощных продуктах. Г. Ошмян

19580. **Определение бромистого метила, адсорбированного пищевыми продуктами, обработанными этим инсектицидом. Дебом, Дезюсс** (Dosage du bromure de méthyle adsorbé dans les denrées traitées par cet insecticide. Desbaumes P., Deshusses J.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, 47, № 6, 550—561 (франц.; рез. нем., англ.)

Исследуемый пищевой продукт (50—100 *г*) нагревают (ИК-лампа) до 70°, бромистый метил (I) извлекают током воздуха (10 *л/час*) и подают в нагретую до 1000° кварцевую печь. Продукты пиролиза поступают в 0,1 н. р-р NaOH, содержащий H_2O_2. В полученном р-ре Br^- определяют титрованием по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 3979, 46100). Установлено, что газообразный I быстро улетучивается из обработанных им пищевых продуктов; после 24-часовой аэрации в продуктах остаются лишь незначительные следы I; исключением являются орехи и миндаль, в которых после недельной аэрации может содержаться 3—16 *мг/кг* I. Т. Леви

19581. **О статистическом анализе результатов органолептических испытаний, проводимых по трем различным схемам. Радкинс** (Some statistical considerations in organoleptic research: triangle, paired, duo — trio tests. Radkins Andrew P.), Food Res., 1957, 22, № 3, 259—265 (англ.)

Излагается порядок планирования результатов статистич. анализа полученных при органолептич. испытаниях образцов по схемам рассмотрения их: «парами», «треугольником», «по два из трех» в предположении, что результаты испытаний распределяются в соответствии с биноминальным законом распределения. Рассматриваются расчеты, проводимые для определения необходимого объема выборки и доверительных границ, для обеспечения заданного уровня вероятности. С. Светов

19582. **Видоизменение порядка испытаний, предусматриваемого схемой «латинский квадрат», при органолептической оценке вкуса пищевых продуктов. Феррис** (A modified latin square design for taste — testing. Ferris George E.), Food Res., 1957, 22, № 3, 251—258 (англ.)

Рассматривается вариант проведения испытаний, при котором исключается возможность влияния на среднюю оценку вкуса рассматриваемого образца остатка вкусового ощущения от образца, испробованного непосредственно перед данным. Дается полученный из практич. испытаний числовой пример для иллюстрации способа статистич. обработки результатов оценки вкуса по 10-балльной шкале. С. Светов

19583. **Опыт применения поля токов ультравысокой частоты (УВЧ) для дезинсекции зерна. Морозов В. С.,** Уч. зап. Ростовск. н/Д. ун-т, 1957, 48, вып. 1, 59—78

Приводится описание полупроизводственной установки генератора УВЧ, производительностью 200 *кг* зерна в час, сконструированной для опытов по дезинсекции зерна. Опытами установлено, что нагревание зерна находится в прямой зависимости от его влажности и в большей степени от напряженности поля УВЧ. Измерением угла потерь и диэлектрич. постоянной, проведенным на пшенице различной влажности и на живых долгоносиках, показано, что селективный эффект поля УВЧ связан с большим содержанием влаги в насекомых, чем в зерне, в связи с чем нагревание первых и потеря ими влаги происходит более интенсивно. Кроме того, чем больше объем насекомых, тем быстрее они погибают в поле УВЧ. Хлебопекарные и семенные качества озимой и яровой пшениц не изменяются при подобной обработке. А. Емельянов

19584. **Термическое обеззараживание зерна во взвешенном состоянии. Джорогян Г. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 33, 141—154

Разработана методика и построены эксперим. установки: лабор. (производительность 10—100 *кг/час*) и пневматич. полупроизводственная (3,5 *т/час*) для проведения опытов дезинсекции зерна во взвешенном состоянии при высоких т-рах нагрева. В результате опытов установлены режимы дезинсекции, не ухудшающие хлебопекарных качеств зерна. См. также РЖХим, 1957, 12813

19585. **К вопросу об истории кондиционирования зерна. Рубина Н. К.,** Тр. Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 73—82

19586. **Отчет об обследовании сушки зерна. Гаммон** (Grain drying survey. Gammon F. L.), Instn. Brit. Agric. Engrs, 1957, 13, № 3, 28—32 (англ.)

Данные об условиях сбора урожая и способах сушки зерновых культур на фермах Англии в 1956 г. А. Емельянов

19587. **О термических повреждениях зерна при сушке. Сообщение I. Характеристика вопроса. Брюкнер** (Bestimmung von Hitzeschäden bei der Getreidetrocknung. 1. Mitt. Eine Studie zur Problematik. Brückner G.), Getreide und Mehl, 1957, 7, № 10, 81—85 (нем.)

Обзор литературы о влиянии сушки зерна на его всхожесть и энергию прорастания, на его ферментативную активность, белковые в-ва и хлебопекарные качества, водопоглотительную способность и мукомольные свойства. Библ. 25 назв. А. Емельянов

19588. **Закономерности внутреннего испарения влаги в процессе сушки. Шубин А. С.,** Тр. Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 91—99

Показано, что критерий фазового превращения (характеризующий механизм переноса в-ва и интенсивность процесса сушки), знание которого облегчает проектирование и эксплуатацию зерносушилок, может быть представлен в виде функции других критериев. Конкретный вид этой функции находится экспериментально. А. Емельянов

19589. **Влияние сушки зерна ржи на его автолитическую активность. Макаров В. В., Манягина В. И.,** Тр. центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 4, 81—86

Снижение автолитич. активности (АА) ржи при сушке (т-ра нагрева до 80°) находится в прямой зависимости от т-ры нагрева, начальной влажности зерна и исходной величины АА. Совместное действие

этих факторов вызывает резкое снижение АА, причем при двухступенчатом режиме сушки оно меньше, чем при одноступенчатом. А. Емельянов

19590. **Скоростной способ определения влажности зерна после сушки. Зубков В., Лейкин З.,** Мукомол.-элеват. пром-сть, 1957, № 9, 9—10

Предложена ф-ла $B_C = [B_{ИС}(A - H_C)/(A - H_{ИС})]\,K$ где B_C — влажность просушенного зерна в %, $B_{ИС}$ — влажность зерна до сушки в %; $H_{ИС}$ — исходная натура зерна в *г*; A — постоянная величина, равная 920, K — коэф. для пшеницы и ржи, равный 1. Приводится номограмма для определения B_C, если известны $B_{ИС}$, $H_{ИС}$ и H_C. А. Емельянов

19591. **К вопросу об уплотнении зерновой массы при длительном хранении. Макаров В. В., Пиманов А. Н.,** Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 5, 5—13

Исследована степень уплотнения и слеживания зерновых масс в зависимости от качества зерна, сроков хранения(без перемешивания и подработки), высоты насыпи и поведения зерна в отдельных слоях. Наблюдения вели 2 года, учитывая изменения высоты зерновой массы, ее т-ру и влажность. Установлена неравномерность изменения объема насыпи при хранении на складе: за первые 8 месяцев хранения масса пшеницы уплотнилась на 6,17 *см*, за один девятый месяц (июнь) на 5,53 *см*, причем снижению высоты насыпи предшествовало некоторое увеличение ее в мае, что связано с изменением линейных размеров и объема зерен под действием изменений влажности и т-ры и проявляется не во всякой насыпи одновременно, а в слоях, подверженных этим изменениям. Уплотнение зерна, хранящегося в силосах элеватора, происходит менее заметно; при этом не наблюдается повышения уровня насыпи при переходе от зимнего к летнему хранению, как при хранении его на складе. Увеличение объемного веса зерна зависит от высоты насыпи. А. Емельянов

19592. **Климат как фактор длительного хранения товаров и материалов. Казаков Е. Д.,** Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 4, 9—16

Оценку условий хранения зерна в зависимости от погоды производят с учетом т-ры и относительной влажности (ОВ) воздуха и температурного перепада (ТП) в течение суток. Рассмотрено четыре типа погод: благоприятные (т-ра $< 0°$, независимо от ОВ и ТП); умеренно благоприятные (0°—10°, ОВ 66—75% или $< 65\%$, ТП $\leqslant 5°$); неблагоприятные (0°—10°, ОВ $> 75\%$ или 11—20°, ОВ 66—90%, или т-ра $> 20°$, ОВ 66—75%; ТП во всех случаях $> 5°$); весьма неблагоприятные (11—20°, ОВ $> 90\%$ или $> 20°$, ОВ $> 75\%$; ТП $> 5°$). Необходимо связывать хранение зерна при том или другом типе погод с его влажностью, т-рой, зараженностью вредителями и другими показателями качества. Приводится примерный расчет коэф. затухания температурной волны в насыпи зерна на месяц. А. Емельянов

19593. **Исследование работы установок для дистанционного контроля температуры зерна в силосах элеваторов. Железняк Е. А.,** Тр. Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 179—192

На основании исследований, проведенных на 6 элеваторах, расположенных в разных районах, установлены недостатки конструкции установки Киевского з-да электроприборов (ДКТ-2) для дистанционного контроля т-ры зерна. Исследованиями не установлено зависимости отклонений т-ры от влажности зерновой массы и глубины погружения в нее термометра, а также влияния времени года и климатич. условий на работу электротермометрич. установок. В результате работ з-д выпустил усовершенствованную конструкцию: ДКТЭ-4*м*. А. Емельянов

19594. **К вопросу о мойке зерна ржи перед размолом. Копейкина Т. К.,** Тр. Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 62—72

Приводятся результаты сравнительных опытных помолов ржи на муку двух сортов с общим выходом 65%, в которых подготовка зерна к помолу производилась по пяти схемам: 1) без увлажнения и мойки, 2) однократное увлажнение, 3) двукратное увлажнение, 4) мойка, 5) мойка и увлажнение перед 1-й драной системой. Лучшие результаты по мукомольной и хлебопекарной оценке получены по 5-й схеме. Показано, что мойка зерна, кроме того, приводит к значительному уменьшению микроорганизмов в муке и в отрубях. А. Емельянов

19595. **Химия пшеницы. Моран** (Chemistry of wheat. Moran Thomas), Milling Prod., 1957, 22, № 10, 16—20 (англ.)

Обзор научно-исследовательских работ, проведенных в Англии. А. Е.

19596. **Эластичность и связанные с ней свойства оболочек хлебного зерна. Пересечный П. П.,** Тр. Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 19—35

Подробный критич. разбор данных, приведенных в литературе, и собственных исследований, на основании которых ставится вопрос о необходимости пересмотра и проверки целесообразности применяемых методов подготовки зерна к помолу. Библ. 33 назв. А. Емельянов

19597. **Об упругости и жесткости оболочек зерна пшеницы. Наумов И. А.,** Тр. Моск. технолог. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 36—43

Обсуждаются результаты измерений упругости и жесткости оболочек зерна в зависимости от его влажности и стекловидности, проведенных на специально сконструированном приборе, описание и чертеж которого приводятся. Показано, что с увеличением влажности жесткость оболочек при изгибе снижается. При влажности 11,7—12,5% оболочки мягких пшениц восточных районов оказались более жесткими, чем у пшеницы центральных районов. С увеличением влажности до 48% жесткость первых снижается в большей степени, чем у последних. При одной и той же влажности жесткость оболочек твердых пшениц выше, чем у мягких. При небольших напряжениях оболочки обладают упругостью при изгибе, причем сухие оболочки более упруги, чем влажные. Модуль упругости оболочек твердых пшениц и пшениц восточных районов выше, чем у оболочек пшениц мягких и центральных районов. Упругость оболочек и их сопротивление изгибу уменьшаются у зерна, захваченного морозом или прошедшего сушку после обработки в обоечных машинах, а также при т-ре зерна $< 0°$. Механич. повреждения поверхности зерен ведут к легкой разрушаемости оболочек. А. Емельянов

19598. **Производственный процесс на мукомольно-крупяном предприятии. Гавриченков Д. Н.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 5—9

19599. **Отделение белковых веществ муки воздушной сепарацией. Хансен, Флориан** (Proteinverschiebung in Mehlen durch Windsichtung. Hanssen Ernstgeorg, Florian Georg), Mühle, 1957, 94, № 42, 539—540 (нем.)

С помощью воздушного сепаратора пшеничную муку разделили на две фракции: 1) грубую (90%) с содержанием 8% белков и 2) тонкую (10%), содержащую 21,2% белков. Предварительное измельчение муки на штифтовой мельнице повысило выход тонкой

фракции до 20% и содержание в ней белков до 22,3%.
А. Емельянов

19600. Микрофлора французской муки. Пуассон, Гильбо (Microflore des farines françaises. Poisson J., Mme, Cuilbot M. A.), Meunerie franç., 1956, № 111, 42—52 (франц.)

19601. Сохранение качества муки. Изменение технологических свойств муки при хранении в закрытых банках в зависимости от температуры и содержания воды. Пуассон, Бег, Бурбон (Conservation de la qualité des farines evolution des caractères technologiques des farines, conservées en cellules étanches, en fonction de la température et de la teneur en eau. Poisson J., Mme, Begue D., Bourbon G.), Meunerie franç., 1957, № 127, 21—34 (франц.)

Проведены опыты хранения пшеничной муки в течение 1 года с начальным содержанием влаги (в %) 12,4; 13,6, 14,55 и 15,4 при т-рах: 20, 30 и 45°. В процессе хранения определяли изменения влажности муки, микрофлору, кислотность спиртового экстракта, амилолитич. активность (на амилографе Брабендера), газообразующую и газоудерживающую способность (зимотахиграфом Шопена), пластич. свойства муки (альвеографом Шопена). Пластич. свойства теста из всех образцов муки оказались стабильными после годичного срока хранения при 20°. Кислотность муки увеличилась, но прогоркания не наблюдалось. При 30—45° пластич. свойства сначала улучшались, а затем снижались тем быстрее, чем выше влажность муки. Мука с влажностью 14—15% не подвержена микробиологич. порче при 45°, но технологич. свойства ее снижались по мере хранения. А. Емельянов

19602. Ускоренное определение зольности. Гроссман, И., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1957, № 9, 25—26

Для сжигания образцов муки при т-ре > 900° в муфеле применена обмотка из хромоникелевой проволоки, сечением 1,2 *мм* с допускаемой нагрузкой 11—12 *а*. Озоление производят в три приема: 5—10 мин. при 150—180°; 40—50 мин. при 530—560° и, наконец, 30 мин. при 940—980°. Сначала ставят в муфель 5—6 тиглей, затем до полного заполнения печи и заканчивают озоление в другой муфельной печи (сразу 25 тиглей). Этим способом можно получить за 8-час. смену 3—4 определения зольности. А. Емельянов

19603. Старые способы обрушивания ячменя, применяемые в Австрии для сохранения его пищевой ценности. Горбах, Штрангер-Йоханнессен (Urtümliche Mahlverfahren im steirischen Brauchtum zur Schonung der biologischen Werte der Gerste. Gorbach G., Stranger-Johannessen M.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 8, 613—615 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Многочисленными микроскопич. исследованиями показано, что при старых сельских методах обрушивания ячменя, последний сохраняет оболочки, содержащие витамин B и другие пищевые в-ва. А. Е.

19604. Обзор развития хлебопекарного производства. Бонд (A review of the developments in bread manufacture. Bond Eric E.), Milling Prod., 1957, 22, № 10, 5—11 (англ.)

19605. О влиянии хлебопекарной техники на пищевую ценность хлеба. Томас, Никкиш, Плессинг, Фукс (Untersuchungen über den Einfluß der Backtechnik auf den Nährwert. Thomas B., Nickisch K., Plessing H., Fuchs K.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 9, 202—209 (нем.)

Рассмотрены результаты физиологич. опытов по определению пищевой ценности некоторых видов ржаного хлеба из цельного зерна (вафельный хлеб, кнекеброд, безклейковинный хлеб), а также витаминизированного пшеничного хлеба. А. Емельянов

19606. Химические и технологические свойства муки из разных частей зерна. Сёке (Szelektált gabonaszegmentek lisztjeinek kémiai és technológiai vizsgálata. Szőke Sándor), Élelm. ipar, 1957, 11, № 2, 33—37 (венг.; рез. англ.)

В муке из средних и концевых частей пшеничных зерен установлены различия в содержании белков, золы и редуцирующих в-в. Опытными выпечками показано, что объемный выход хлеба, отнесенный к содержанию белков, из образцов муки с низким выходом не зависит от того, из какой части зерна она была получена. А. Емельянов

19607. Сопоставление данных хлебопекарной оценки фаринографом, миксографом, пробой на седиментацию и опытными выпечками образцов муки из твердой красной озимой пшеницы, значительно отличающихся по качеству. Миллер, Хейс, Джонсон (Correlation of farinograph, mixograph, sedimentation, and baking data for hard red winter wheat flour samples varying widely in quality. Miller Byron S., Hays Bette, Johnson John A.), Cereal Chem., 1956, 33, № 5, 277—290 (англ.)

19608. Определение водопоглотительной способности муки пенетрометром. Мас (Die Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit des Mehles mittels eines Penetrometers. Maes E.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 9, 187—189 (нем.)

Проведено сравнительное исследование 250 различных образцов муки: 3000 опытными выпечками, 1000 фаринограммами, 750 измерениями связанной воды методом центрифугирования и 2000 определениями пенетрометром, описание и схема которого приводится. Найдено возможным его применение для определения консистенции теста и водопоглотительной способности муки. А. Емельянов

19609. О микроорганизмах, вызывающих брожение кислого теста. Шпихер (Die Erreger der Sauerteiggärung, eine Übersicht im Lichte neuerer Anschauungen. Spicher G.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 9, 196—202 (нем.)

Обзор. Библ. 22 назв. А. Е.

19610. Расход тепла при выпечке хлеба. Хервейер (Der Wärmeaufwand beim Backen. Herweyer W.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 9, 194—196 (нем.)

Минимальная затрата тепла, требуемая для выпечки хлеба, равна ~ 0,3 *квт-ч* или 258 *ккал* на 1 *кг* свежевыпеченного хлеба (выход ~1,4). А. Емельянов

19611. О механизированном производстве кислого кнекеброда. Куйканкорпи, Сок (Einige Probleme bei der kontinuierlichen Herstellung von saurem Knäckebrot. Kuukankorpi, Sok P.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 9, 190—194 (нем.)

Приводится описание произ-ва кнекеброда (подсушенных лепешек из цельной ржаной муки, распространенных в странах Северной Европы) на современном механизированном хлебозаводе. А. Емельянов

19612. Черствение хлеба, его механизм и способы замедления. Роланд (Oudbakken worden van brood: het mechanisme en de vertraging. Rolande Buysse), Bull. Ecole meunerie belge, 1955, 17, № 1, 14—23 (гол.)

Обзор. К. Г.

19613. Изменение сахаров в процессе производства кондитерских изделий. Вильямс (The behaviour of sugar in confectionery. Williams C. Trevor), Confect. Manufact., 1957, 3, № 2, 58, 60 (англ.)

На изменение сахаров (образование ангидридов, красящих в-в, оксиметилфурфурола) в процессе произ-ва кондитерских изделий оказывают влияние вид и качество сырья и технологич. режим. Образующаяся в результате инверсии сахарозы фруктоза наименее стойкая гексоза. Присутствие NaCl мало

влияет на изменение окраски продуктов, но повышает скорость инверсии сахарозы. В. Никифорова

19614. **Производство нелипкой карамели. Либиг** (Ueber die Herstellung klebfreier Hartkaramellen. Liebig A. Walter), Rev. internat. chocolat., 1956, 11, № 12, 525—526 (нем.)

На липкость карамели влияет состав патоки; кол-во глюкозы в патоке не должно превышать 38%. Подкислять карамель следует безводн. лимонной к-той, присоединяющей воду. Начинка должна содержать мало воды, даже фруктовая. Иногда влажность такой начинки доводили до 5%. Необходимо кондиционировать воздух в помещениях для завертывания карамели. При машинной завертке применялись спец. лампы для подсушивания поверхности карамели. В США в коробки с карамелью вкладывают пакетики с силикагелем. Б. Кафка

19615. **Аромат какао. Тауберт** (Ein Beitrag zum Problem «Kakaoaroma». Taubert A.), Gordian, 1957, 57, № 1362, 16—21 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что аромат какао развивается в процессе ферментации бобов какао и в результате сочетания спирта с неизвестным в-вом. Ароматизация бобов начинается при 35° и заканчивается при 50°. Фруктовый аромат, обусловленный присутствием в бобах органич. к-т, развивается при 50—85°. Рассмотрены процессы улетучивания и разрушения ароматич. в-в бобов, а также методы ферментации и коншировання и их влияние на аромат какао тертого. М. Антокольская

19616. **Кристаллизация жира в кувертюре в зависимости от технологии. Хеттих, Хейсс** (Untersuchungen über technologische Einflüsse auf die Fettreifneigung von Kuvertüren. Hettich A., Heiss R.), Fette und Seifen, 1955, 57, № 11, 954—963 **(нем.)**

Изучено влияние условий темперирования и добавления лецитина на процесс кристаллизации масла какао, содержащегося в шоколадной глазури. Стабильная форма жира спонтанно образуется в масле какао независимо от условий темперирования и охлаждения. Б. Кафка

19617. **Современный точный теплопередатчик с чувствительным контролем процесса. (Современная автоматическая установка для темперирования шоколада). Мессер, Лайнберри** (This precision heat-transfer wins sharpest process control. Musser J. C., Lineberry D.), Food Engng, 1957, 29, № 3, 82—84 (англ.)

Описано устройство новой машины для автоматич. темперирования шоколада, порядок работы на агрегате, назначение и функции главных деталей. Приводятся фотоснимки, а также схемы расположения терморегуляторов, насосов и резервуаров для темперирования. М. Серебряков

19618. **Методы анализа Интернационального бюро по какао и шоколаду. I. Отбор проб (официальный метод). 2. Органолептическое исследование (официальный метод).**— (Analytical methods of the Office international du cacao et du chocolat. I. Sampling. 2. Organoleptic Examination.—), Rev. internat. chocolat., 1956, 11, № 12, Analyt. Methods, 1*, 3* (англ.)

1. Число проб какао-порошка, шоколада и масла какао должно быть равно корню квадратному из числа единиц упаковки (или числа блоков продукта). Описаны приемы составления средних проб и условия их хранения.

2. Для определения вкуса и аромата 4 *г* какао-порошка или 4 *г* порошка и 6 *г* сахарозы смешивают с небольшим кол-вом холодной свежепрокипяченной дистил. воды, к полученной пасте добавляют при помешивании кипящую воду (общий объем воды 100 *мл*), кипятят смесь в течение нескольких секунд и дегустируют при 40°. Описана методика оценки органолептич. свойств какао-порошка. Б. Кафка

19619. **Какао и шоколад под микроскопом. Хаккер** (Le cacao et le chocolat sous le microscope. Hacker Willy), Rev. internat. Chocolat., 1957, 12, № 1, 13—14 (франц., нем.)

Описаны методы определения чистоты порошка какао и шоколада. Фальсифицирующие в-ва могут быть введены в виде различных мучнистых продуктов (овсяная, желудевая мука), какаовеллы, арахиса, подкрашенного древесного порошка и даже измельченного красного кирпича. Повышенная зольность указывает на наличие минер. примесей. Остальные примеси определяют под микроскопом. Продукт обезжиривают эфиром (шоколад дополнительно обрабатывают водой при 30—35° для растворения сахара) и микроскопируют. Повышенное содержание теобромина подтверждает добавление какаовеллы. Т. Ермакова

19620. **Определение содержания жира и клетчатки в какао-продуктах. Лофт** (The estimation of fats and cellulose in cocoa products. Loft Henry), Rev. internat. chocolat., 1956, 11, № 8, 342—343 (англ.; рез. нем.)

Сравнительное описание методов определения жира: метода A.O.A.C. (10-кратным встряхиванием пробы с бензином), немецкого официального (подобного методу A.O.A.C., но с применением эфира), извлечения эфиром в аппарате Сокслета в течение 20 час., а также методов определения клетчатки: метода A.O.A.C. (кипячением обезжиренной измельченной навески продукта в течение 30 мин. с 1,25%-ной H_2SO_4, а затем с 1,25%-ным р-ром NaOH), датского метода Вендера (подобного методу A.O.A.C., но с применением р-ра KOH вместо р-ра NaOH), немецкого официального метода (кипячением по 1 часу с 1,25%-ной H_2SO_4 и 1,25%-ным р-ром KOH и вновь с 1,25%-ной H_2SO_4 и 1,25%-ным р-ром KOH), метода Кёнига, основанного на автоклавировании навески в течение 1 часа при 137° со смесью 2%-ной H_2SO_4 и глицерина. Б. Кафка

19621. **Понятие «молоко» и «составные части молока» в постановлениях о продуктах, содержащих какао. Либиг** (Der Begriff «Milch» und «Milchbestandteile» in der Kakaoverordnung. Liebig A. Walter), Rev. internat chocolat, 1956, 11, № 12, 542—543; Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, 10, № 5, 2—4 (нем.)

Рассмотрен вопрос о допустимых и равноценных заменителях молока при произ-ве шоколада и продуктов, содержащих его. Б. К.

19622. **Чувствительный метод определения прочности студня агара. Джонс** (A tentative method for the determination of the grade strength of agars. Jones N. R.), Analyst, 1956, 81, № 961, 243—244 (англ.)

Описан метод оценки желирующей способности агара, основанный на определении кол-ва агара, необходимого для получения водноагарового студня определенной прочности (75 *г*). Прочность выражают кол-вом *г* студня стандартной прочности, полученного из 1 *г* агара. Б. Кафка

19623. **Метод непрерывной регистрации деформации студня под нагрузкой и после ее снятия. Чичестер, Стерлинг** (Continuous recording of gel deformation in creep and recovery. Chichester C. O., Sterling Clarence), Food Res., 1956, 21, № 3, 397—401 (англ.)

Разработана конструкция фотоэлектрич. прибора, регистрирующего прогрессивное ослабление и усиление интенсивности потока света при деформации

студня (поток лучей проходит через отверстие, величина которого изменяется соответственно деформации студня). Б. Кафка

19624. Удлинение возможного срока хранения карамели и конфет путем замораживания. Вудруф, Кауан, Хитон (Extending the shelf-life of candies by freezing. Woodroof J. G., Cowan Barbara, Heaton E. K.), Confect. Manufact., 1957, 3, № 1, 14, 16—18 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 78722

19625. Сортировка плодов и овощей по размеру. Гулд (Size and size measurement. Gould Wilbura A.), Food Packer, 1955, 36, № 13, 32, 36 (англ.)

Описаны способы сортировки по размеру. Яблоки сортируют на 4 сорта в зависимости от диаметра (от 76 до 57 *мм*) или по числу плодов в 35 *л* (1 бушель) от 120 до 300. Лимскую фасоль и зеленый горошек сортируют на ситах, горошек сортируют на 7 сортов (№ 1 проходит через сита с отверстиями 7,1 *мм* и № 7 задерживается на ситах с отверстиями 11 *мм*), маринованные огурцы сортируют на 12 сортов в зависимости от длины (от 12,5 до 133 *мм*) или по числу штук в 3,8 *л* (1 галлон) от 545 до 16. Т. С.

19626. Нарушение обмена веществ плодов и овощей при холодильном хранении. Расмуссон (Störungen des Stoffwechsels von Obst und Gemüse bei niedrigen Temperaturen. Rasmusson Lorenz), Kältetechnik, 1957, 9, № 9, 293—294 (нем.; рез. англ., франц.)

У луковиц, заложенных на хранение при —1°, нарушается обмен в-в и через 60—90 дней обнаруживаются признаки некроза. Лук, заложенный на хранение и хранившийся в течение пяти месяцев при 5° с дальнейшим понижением т-ры через каждый месяц хранения последовательно от 0°, —1°, —2°, —3°, хорошо хранился в течение 10 месяцев. Первые признаки некроза были обнаружены на 11-м месяце хранения. Рекомендуется при закладке лука на 6—10 месяцев проводить его медленное постепенное охлаждение, не нарушая нормального обмена в-в луковицы. Т. Сабурова

19627. Хранение плодов и овощей в помещении с регулируемым составом воздуха. Пфлаг (Breather bag for CA fruit-vegetable storages. Pflug I. J.), Agric. Engng, 1956, 37, № 7, 476—477 (англ.)

При хранении плодов и овощей в помещении происходит постоянное изменение состава воздуха вследствие его утечки и колебания т-ры в помещении. Утечка воздуха зависит от разности давлений, возникающих от изменения температурного режима. Для снижения разности давлений и поддержания в воздухе постоянного кол-ва кислорода предложено устройство, называемое «резервуар для дыхания» (РД). При помощи РД регулируется подача воздуха в помещение, причем воздух подается с очень небольшой разностью т-р. При наличии эффективного резервуара, кол-во воздуха, поступающего в помещение за счет утечки, снижается; однако некоторое кол-во воздуха всегда будет поступать и выходить из помещения за счет указанной утечки. РД помещается вне камеры для хранения и при правильной работе должен содержать большой объем воздуха в равновесии с окружающей атмосферой (давление внутри резервуара равно атмосферному). Емкость резервуара зависит от кол-ва сменяемого воздуха и является функцией размеров камеры, разности т-р и рефрижерационной способности. Опытным путем найдено, что на каждые 1000 $м^3$ изменение объема камеры составляет 2,6 $м^3$ при изменении т-ры на 1°. М. Райская

19628. Хранение картофеля, облученного гамма-лучами. Браунелл, Густафсон, Нихемайас, Ислейб, Хукер (Storage properties of gamma-irradiated potatoes. Brownell L. E., Gustafson F. G., Nehemias J. V., Isleib D. R., Hooker W. J.), Food Technol., 1957, 11, № 6, 306—312 (англ.)

Клубни, облученные в начале июня дозами 5 000—200 000 ф.э.р., хранили в течение 5 месяцев при 1,7—18° и относительной влажности воздуха 70—90%. Оптимальные условия: доза облучения 10 000 ф.э.р., т-ра хранения 7°, влажность воздуха 85—90%. В пределах 25 000 ф.э.р. потеря веса при хранении картофеля Руссет Бербанк уменьшается пропорционально дозе облучения, для сорта Себаго наблюдается обратная зависимость. При облучении процесс образования перидермиальных клеток приостанавливается, а опробкование задерживается. При хранении при 20° заболеваемость кольцевой гнилью уменьшается. При других т-рах хранения и на другие виды заболевания облучение не влияет. Дозы 50.000, 100.000, 200.000 ф.э.р. повышают интенсивность дыхания картофеля. Дозы 5.000—25 000 ф. э. р. в первый день облучения понижают интенсивность дыхания на 90%, на второй день увеличивают на 60%, затем интенсивность дыхания постепенно снижается. На хим. состав углеводов указанные дозы облучения не влияют. Облучение понижает содержание в картофеле *l*-аскорбиновой к-ты. Т. Сабурова

19629. Упрощенное картофелехранилище под крышей. Причау (Vereinfachte Kartoffellagerung unter Dach. Pritschau Emil), Mitt. Dtsch. Landwirtschafts-Ges., 1957, 72, № 13, 312, 314 (нем.)

Описаны простые и дешевые картофелехранилища. Стены утепляют внутри наполовину камнем, наполовину деревом или одним из этих материалов. Вентиляцию воздуха обеспечивают простые воздушные каналы, отточные и приточные. После закладки картофель покрывают соломой во избежание отпотевания. На время сильных морозов окна, двери и каналы закрывают. Хранилище площадью 520 $м^2$ при высоте штабеля 3,5 *м* вмещает 10 000 *ц* картофеля. Н. Токмачева

19630. Современная организация реализации картофеля. Рюэди (Neuzeitliche Vermarktung von Kartoffeln. Rüedi H.), Grüne, 1957, 85, № 12, 324—328 (нем.)

Сообщение о выставке, организованной в Швейцарии с демонстрацией 17 сортов картофеля, его заболеваний и повреждений, новейших моечных, сушильных, упаковочных машин, картофелечисток и картофелерезок, различных видов упаковки и хранилищ с новейшим оборудованием. Н. Токмачева

19631. Транспортирование в контейнерах плодов и овощей из Алжира. Ле-Гаре (Le transport en containers des fruits et legumes d'Algerie. Des Garets Olivier), Rev. region. econ. Algerie, 1957, 9, № 82, 2—5 (франц.)

Описан способ транспортирования плодов и овощей в легкой упаковке и в контейнерах. Применяли металлич. контейнеры емк. 3, 7, 8 и 9 $м^3$. В контейнер помещали ящики без крышек размером 44 × 30 и 52 × 30 *см*. Для апельсинов насыпью наиболее удобен контейнер емк. 3 $м^3$, на 2500 *кг* плодов. 5 таких контейнеров загружают один вагон. В последнее время появились решетчатые, разборные контейнеры емк. 1, 4 и 6 $м^3$. С. Матвеев

19632. Влияние чередующихся замораживания и оттаивания на микрофлору замороженных овощей. Хаккер, Дейвид (The effect of alternate freezing and thawing on the total flora of frozen vegetables. Hucker G. J., David Elizabeth Russell), Food Tecnol., 1957, 11, № 7, 381—383 (англ.)

Опыты проводили с образцами зеленого горошка, обыкновенной и лимской овощной фасоли, сахарной кукурузы и шпината, предварительно хранившимися при —18°. При хранении указанных образцов при 2° общая бактериальная обсемененность начинает возрастать через 70 час., при 7° через 10 час., при 18° через 7 час.; при 32° через 4 часа. При чередующемся замораживании и оттаивании общая обсемененность продукта возрастает только в том случае, если размножение микробов идет в период оттаивания и не зависит от первоначальной обсемененности продукта. Т. Сабурова

19633. **Аминокислоты девяти видов замороженных овощей. Мерфи, Клайн, Роббинс, Тепли, Дэрс** (Amino acids in nine frozen vegetables. Murphy D. M., Kline B. E., Robbins R. N., Teply L. J., Derse P. H.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 8, 608—610 (англ.)

В замороженных овощной и лимской фасоли, капусте брокколи и брюссельской, колларде, сахарной кукурузе, зеленом сахарном горошке, нарезанном ломтиками жареном картофеле количественно определяли микробиологич. методом содержание аминокислот: аргинина, гистидина, изолейцина, лейцина, лизина, метионина, фенилаланина, треонина, триптофана, валина. Приведено миним. максим. и среднее содержание аминокислот в исследованных образцах. Т. Сабурова

19634. **Замораживание шпината в Голландии.**— (Spinach processing in Holland. Newly-equipped Vita plant at Utrecht.—), Frozen Foods, 1957, 10, № 6, 256—259 (англ.)

Описаны оборудование и технология замораживания шпината на высокомеханизированном предприятии Вита в Утрехте (Голландия). Шпинат замораживают в виде цельных листьев и в рубленном виде, расфасовывают в коробки из промасленного картона, выстланные внутри пластич. пленкой и упакованные в целлофан, или в пакеты из многослойного упаковочного материала, состоящего из алюминиевой фольги, бумаги и политена. Предприятие выпускает также замороженные горошек, брюссельскую и цветную капусту, фасоль, клубнику и малину в различной расфасовке. Т. Сабурова

19635. **Экономичность использования холода при транспортировке и хранении плодов. Верло** (L'intérêt économique du froid dans le transport et la conservation des fruits. Verlot J.-B.), Fruits, 1957, 12, № 4-5, 191—196 (франц.)

Рассмотрены вопросы холодильного хранения и транспортирования плодов, с сохранением их первоначальных качеств. Плоды, ягоды и овощи следует хранить при 6—8°, бананы при ≥ 12—13°, замороженные плоды при —15, —18°. Важно оборудование магазинов холодильными установками. С. Матвеев

19636. **Метод предварительного охлаждения и транспортирования охлажденных скоропортящихся плодов в мелкой таре. Манн, Чаппелл** (A small scale method of precooling and of transporting precooled soft fruits. Mann G., Chappell D. J.), Mod. Refrig., 1957, 60, № 714, 357—359 (англ.)

Описана разработанная в Англии конструкция контейнеров с термоизоляцией, предназначенных для транспортирования охлажденных плодов. Контейнер вмещает 72 круглые корзины (6 рядов по 12 шт.) емк. 450 *г* каждая. Плоды перед погрузкой охлаждают. Приведен чертеж несложной установки для охлаждения плодов в контейнере воздухом, охлаждаемым в простом теплообменнике жидкой или твердой CO_2. Т. Сабурова

19637. **Изучение стойкости масел в соленьях. Кришнамуртхи, Пантулу, Сваминатхан, Субрахманьян** (Studies on the stability of oils in pickles. Krishnamurthy K., Pantulu A. J., Swaminathan M., Subrahmanyan V.), Food Sci., 1957, 6, № 6, 133—135 (англ.)

Изучена стойкость арахисового, кунжутного, кокосового и рафинированного хлопкового масел, входящих в рецептуру соленых, квашеных плодов манго и лайма. Нарезанные ломтиками плоды смешивали с 25% соли, через 3 дня добавляли различные пряности и масло в кол-ве 50% от первоначального веса плодов. Полученные соленья хранили в течение одного года при 25—30° и при 37°, периодически проверяя кислотность и перекисное число жира. Отмечена следующая последовательность прогоркания жира: рафинированное хлопковое, кунжутное, арахисовое, кокосовое масло. Через 12 месяцев хранения образцы, содержащие кокосовое и арахисовое масла, остались пригодными в пищу; образцы, содержащие кунжутное масло, имели значительно худшее качество и образцы, содержащие рафинированное хлопковое, были несъедобны. Т. Сабурова

19638. **Влияние остатка линдана на процесс соления огурцов. Джонстон** (Lindane residue in cucumber fermentation. Johnston Melvin R.), Food. Res., 1957, 22, № 4, 331—341 (англ.)

Содержание соли в рассоле в момент посола огурцов 12 и 9%. Присутствие линдана несколько стимулирует образование к-т в рассоле. Обработка огурцов линданом во время роста не влияет на последующее кол-во микроорганизмов в рассоле, но обработка перед посолом, замедляет развитие микробов. Кол-во микробов в рассоле обратно пропорционально содержанию в нем соли. Опыты, поставленные с чистыми культурами микроорганизмов: *Lactobacillus plantarum, Aerobacter aerogenes* и плесени *Neurospora crassa*, показали, что линдан задерживает развитие дрожжей и плесеней, но введение инозита парализует действие линдана. На развитие молочнокислых бактерий линдан никакого действия не оказывает. Т. Сабурова

19639. **Влияние закрывания бочек пластической пленкой на процесс засолки огурцов. Финли, Джонстон** (Influence of plastic vat cover on the fermentation of cucumbers. Finley Neil, Johnston Melvin R.), Food Technol., 1957, 11, № 8, 437—443 (англ.)

Огурцы в бочке заливали 10,5%-ным р-ром соли, покрывали полиэтиленовой пленкой, соприкасающейся с поверхностью рассола или погруженной в рассол, и оставляли бочки на открытом воздухе. По окончании бурного брожения содержание соли постепенно повышали до 15,8%. Закрывание бочек полиэтиленом повышает т-ру рассола на 0,5—1,5°, увеличивает его кислотность и число микроорганизмов в рассоле, улучшает вкусовые качества огурцов и надежно защищает их от загрязнения насекомыми; плотность мякоти огурцов увеличивается. В бочках, покрытых полиэтиленовой пленкой, погруженной в рассол, увеличивается кол-во огурцов с внутренними пустотами, что объясняется накоплением газов. Т. Сабуров

19640. **Сушка сахарной кукурузы на паровой конвейерной сушилке. Матвеев Б. Д.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 8, 33—35

Изучен процесс сушки сахарной кукурузы на сушилке ПКС-10. Бланшированные (в початках в кипящей воде в течение 2 мин.) и не бланшированные зерна кукурузы сушили в токе воздуха при 72—88° в течение 374 мин. до влажности 7—8,7 и 10—11%. Бланширование в воде повышает влажность сырья на ≤2,5%, при сушке содержание сахаров снижается на 50—60° и аскорбиновой к-ты на 25%. Сушеная кукуруза (бланшированная и не бланшированная) имела набухаемость 1,4. Бланширование увеличивает про-

должительность разваривания с 55 до 70 мин. При хранении в открытой таре при ~20° цвет сушеной кукурузы не менялся в течение 9 месяцев. При сушке свежезамороженной кукурузы возможно сокращение длительности сушки и разваривания и повышение набухаемости. Г. Новоселов

19641. К дискуссии о способах подготовки картофеля к сушке. Фрумкин М. Л., Ковальская Л. П., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 26—31

Рассмотрены преимущества водо-паровой подготовки картофеля к сушке (бланширование в воде при 85—90° до повышения т-ры центральной части клубня до 75°, обработка в течение 50—70 сек. паром при 160°, охлаждение в воде, очистка от кожицы). При водо-паровой подготовке расход сырья на 1 *т* сушеного продукта снижается до 5430 *кг* (вместо 7740 *кг* при паро-водо-термич. подготовке), содержание аскорбиновой к-ты в сушеном картофеле 35—40 *мг*% (вместо 18—30 *мг*%), стойкость его повышается. Приведена схема переоборудования автоклавов варочного отделения овощесушильного цеха для водо-паровой подготовки картофеля. Г. Новоселова

19642. Картофельные хлопья — новый вид сушеного картофельного пюре: сбыт и оценка потребителями Бингемтона, Эндикотта и Джонсон-Сити. Нью-Йорк. Двоскин, Джейкобс (Potato flakes — a new form of dehydrated mashed potatoes: market position and consumer acceptance in Binghamton, Endicott, and Johnson City. New York. Dwoskin Philip B., Jacobs Milton. Market Res. Rept. U. S. Dept Agric., 1957, № 186, ii, 54 pp., ill.) (англ.)

19643. Влияние покрытия крахмалом и его фракциями на стойкость сушеной моркови. Каппусвами, Мак-Бейн (Effect of coating with starch and starch fractions on storage of dehydrated carrot. Kuppuswamy S., McBean D. McG.), Food Technol., 1957, 11, № 5, 262—265 (англ.)

Очищенную нарезанную стружками морковь, бланшированную в течение 3 мин. паром, погружали на 10 сек. при 74° в 0,5%-ную суспензию амилозы или 1,5%-ную суспензию амилопектина или суспензию крахмала, сушили до влажности 4,3—5,1% и хранили в герметич. таре. Указанные методы обработки мало влияют на изменение вкусовых качеств сушеной моркови при ее хранении и на содержание в ней каротина, но покрытие пленкой крахмала защищает морковь от потемнения, хотя в меньшей степени, чем упаковка в атмосфере инертного газа. Защитное действие оказывают разветвленные цепи амилопектина, а не амилоза. Т. Сабурова

19644. Ускоренный метод определения стойкости сушеных овощей при хранении. Гудинг, Даккуэрт (An accelerated storage test for dehydrated vegetables. Gooding E. G. B., Duckworth R. B.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 8, 498—504 (англ.) См. также РЖХим, 1957, 36337.

19645. Продукты из плодов хлебного дерева. Часть V. Сушеные семена и мука, жареные орехи, паста. Бхатия, Сиддаппа, Лал (Development of products from jack fruit. Part V. Dried jack seeds and flower, roasted nut and jack „panad" („parar"). Bhatia B. S., Siddappa G. S., Lal Girdhari), Indian Food Packer, 1956, 10, № 7, 9 (англ.)

Сушеные семена хлебного дерева белого цвета легко восстанавливаются при размачивании в 3-кратном объеме воды в течение 18 час. и используются для консервирования как свежие семена. При поджаривании семян при 200—300° в течение 10 мин. получают жареные орехи, пригодные для употребления в пищу через несколько часов после приготовления; их можно хранить при 24—30° всего несколько дней. Из мякоти плодов делают съедобную пасту (parar), рецепт и способ приготовления которой приводятся. Часть IV см. РЖХим, 1938, 16069. А. Емельянов

19646. Производство сушеных персиков с пониженной влажностью. Бин, Шулц, Даунс (Low-moisture peaches prepared from fresh fruit. Bean Ross S., Schultz Thomas H., Downes Norma Jean), Food. Technol., 1957, 11, № 8, 430—433 (англ.)

Бланшированные в кипящей воде, очищенные от кожицы, нарезанные ломтиками персики сушили до влажности 0,42—0,71% в течение 21 часа в вакуум-сушилке при давл. 0,5—1,0 *мм* рт. ст. и т-ре 88° и хранили в течение 6 месяцев в герметич. таре (с применением вакуум-укупорки и без нее) при 38°. Через 6 месяцев хранения персики с влажностью < 1% сохранили прекрасное качество. Вакуум-укупорка способствует лучшему сохранению окраски персиков. Ввиду низкой исходной влажности продукта вложение в тару с продуктом пакетов с обезвоживающими в-вами не оказывает никакого действия. Погружение персиков перед сушкой в 0,064%-ный р-р SO_2 повышает стойкость продукта. Т. Сабурова

19647. Перспективы и проблемы производства соков. Бертуцци (I presupposti e i problemi di una industria dei succhi. Bertuzzi Alberto), Frutticoltura, 1957, 19, № 5, 462—474 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрены технология произ-ва соков, их свойства и меры расширения их потребления. Т. Сабурова

19648. Применение аскорбиновой кислоты для обработки соков. Олер (Ascorbinsäure als Kellerbehandlungsmittel für Süßmoste. Ohler Hermann), Getränke — Ind., 1957, 11, № 12, 7 (нем.)

В целях предохранения соков от неферментативного окисления, способствующего нежелательным изменениям органолептич. свойств и цвета соков, рекомендуется добавлять к ним в последних стадиях обработки 50—100 *мг/л* аскорбиновой к-ты в виде р-ра, приготовленного без соприкосновения с металлами (за исключением Al). Г. Ошмян

19649. Испытание неоцитина В. (Консервирование плодоягодных соков). Мелиц, Матцик (Untersuchungen an Neocytin B. Zur Frage der «Stabilisierung» von Süßmosten. Mehlitz Alfred, Matzik Bernhard), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, 42, № 16, 343—347; Flüssiges Obst, 1957, 24, № 10, 4—8 (нем.)

Новый консервант неоцитин В, рекомендуемый для консервирования плодоягодных соков, бесцветная прозрачная жидкость (уд. в. 1,4470), практически нерастворимая в воде и растворимая в 96%-ном спирте. Неоцитин В является бензиловым эфиром монобромуксусной к-ты, содержащим в виде примесей этиловый эфир монобромуксусной к-ты и соединения ортофосфорной к-ты. В конц-ии 1 *мг/л* неоцитин В полностью предохраняет яблочный сок от забраживания. С санитарной точки зрения, применение его в качестве консерванта для пищевых продуктов недопустимо. Присутствие неоцитина В в соках обнаруживается после омыления эфира на основе определения монобромуксусной к-ты хроматографич. методом. Т. Сабурова

19650. Неферментативное потемнение концентратов томатного сока. II. Реакции между органическими кислотами, сахарами и аминокислотами и каталитическое воздействие некоторых тяжелых металлов. Андреотти (Sui fenomeni di imbrunimento non enzimatici dei succhi concentrati di pomodoro. II — Reazioni fra acidi organici, zuccheri, aminoacidi e azione catalitica di alcuni metalli pesanti. Andreotti Rodolfo), Ind. conserve, 1957, 32, № 2, 83—89 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Показано, что аскорбиновая к-та усиливает потем-

нение концентратов соков и вызывает выпадение темного осадка. Р-ции между сахарами и органич. к-тами вызывают интенсивное потемнение, усиливающееся при повышении т-ры и карамелизации сахаров. Соли тяжелых металлов (Cu, Fe, Zn) катализируют потемнение, наиболее активно действуют соли железа. Аминокислоты, особенно серин, участвуют в р-циях потемнения, но при потемнении концентратов томатного сока р-ции между аминокислотами и сахарами и аминокислотами и органич. кислотами (за исключением аскорбиновой) имеют второстепенное значение. Часть I см. РЖХим, 1957, 17652. Т. Сабурова

19651. **Химические свойства виноградных и плодовых соков и продуктов из них. Мекка** (I caratteri chimici differenziali fra i mosti d'uva e i mosti di frutta e i loro derivati (vini e aceti). Mecca Franco), Chimica e industria, 1956, **38**, № 12, 1020—1023 (итал.)

Разработан метод оценки свойств различных соков и продуктов из них по показателю окисления йодной к-ты. Найдено, что для чистых виноградных вин этот показатель равен 1271 (1100—1500), для виноградного уксуса 463 (400—510), для плодовых вин 3370 (2340—4850), для плодового уксуса 3440. Метод позволяет обнаружить прибавление к вину воды или спирта или уксусной к-ты к уксусу. Н. Простосердов

19652. **Об исследовании соков, выработанных из чистосортных яблок и груш. Хоц, Люти** (Bericht über die Prüfung sortenreiner Apfel- und Birnensätte. Hotz E., Lüthi Hs.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, **64**, № 19, 368—372 (нем.)

На основе 6-летних исследований (1949—1954 гг.) установлен средний хим. состав 15 сортов яблок и 11 сортов груш, выращенных в Швейцарии и наиболее подходящих для произ-ва яблочных и грушевых соков. Кислотность яблочных соков колеблется по отдельным сортам от 0,46% до 1,19%; грушевых соков от 0,34% до 7,1%. Т. Сабурова

19653. **Концентрированный яблочный сок. Поттер** (Concentrated apple juice. Potter R. S.), Food Manufacture, 1957, **32**, № 4, 158—160 (англ.)

Использование концентрата яблочного сока при произ-ве безалкогольных напитков, плодовых соусов, пюре, кондитерских изделий и других пищевых продуктов придает продукту естественный аромат и вкус. Приведена технология произ-ва конц. яблочного сока с обработкой пектиназой, устраняющей железообразование. Конц. соки подвергают вакуум-сушке при пониженном давлении и высокой т-ре, получая сухие соки. Г. Малышкина

19654. **Безалкогольные напитки и плодовые соки. Морган** (Soft drinks and fruit juices. Morgan R. Harold), Food Manufacture, 1957, **32**, № 4, 146—147 (англ.)

Обзор достижений в области произ-ва безалкогольных напитков и соков. Апельсинный сок подвергают тепловой обработке (для инактивации пектинэстеразы), сгущают до 55° Bé, разбавляют до 45° Bé свежим соком и замораживают. Нагревание сока (перед сгущением) до 87—89° и выдерживание его при этой т-ре в течение 5 сек. обеспечивает стойкость концентрата при хранении в течение $\geqslant$42 дней. Увеличение экспозиции на 15 сек. при 71—82° снижает стойкость концентрата. Г. Новоселова

19655. **Влияние нагревания на выживаемость микроорганизмов в апельсинном соке. Патрик, Хилл** (Effect of heat treatment temperatures on survival of microorganisms in single strength orange juice. Patrick Roger, Hill E. C.), Citrus Ind., 1957, **38**, № 7, 5—7, 13 (англ.)

Опытами с соками апельсинов Ананасный и Валенсия установили, что в соках обоих сортов при pH 3,6; 3,8; 4,0 *Lactobacillus plantarum* погибают при 68° в течение 12 сек. Для разрушения *Leuconostoc mesenteroides* при pH 3,6; 3,7; 3,8 требуется нагревание при 68° в течение 6 сек.; при pH 4,0 требуется 12 сек. при 74°. Микроорганизмы, выделенные из плодов цитрусовых, отличаются большей термоустойчивостью, однако, нагревание при 88° выдерживают лишь единичные микробы. Т. Сабурова

19656. **Расфасовка пастеризованного апельсинного сока в пакеты из пластической пленки. I. Некоторые факторы, влияющие на стойкость продукта. II. Хранение продукта. Манхейм, Нелсон, Стейнберг** (Film packaging of heat processed orange juice products. I. Some factors affecting stability of the product. II. Storage study. Mannheim H. C., Nelson A. I., Steinberg M. P.), Food Technol., 1957, **11**, № 8, 417—420; 421—426 (англ.)

Показано, что сорбиновая к-та и бензойнокислый натрий вызывают развитие неприятного привкуса и не пригодны для консервирования апельсинного сока. SO_2 способствует сохранению окраски сока и не вызывает неприятного привкуса. Эфирные масла сока не участвуют в развитии неприятного привкуса при хранении сока. Фильтрованный сок хранится лучше, чем содержащий плодовую мякоть. Хранение сока на свету не оказывает никакого влияния на его качества. Наилучшие результаты дает хранение сока в пакетах из сарана и из алюминиевой фольги с полиэтиленовой пленкой. В такой расфасовке соки можно хранить при 2° в течение 5 месяцев. Концентраты сохраняются лучше, чем натуральный сок. Т. Сабурова

19657. **Полярографический метод определения кислорода в плодоягодных соках. Монцини, Боталла** (Dosage polarographique de l'oxygène contenu dans les jus de fruits. Monzini Andrea, Botalla Giuseppina), Chim. analyt., 1957, **39**, № 10, 383—384 (франц.)

Разработан быстрый полярографич. метод определения O_2 в соках. Определение проводили в абрикосовом, персиковом, грушевом, земляничном, апельсинном и томатном соках без доступа воздуха в токе N_2 при 28—34°. В данном интервале т-р изменений диффузионного тока не наблюдалось, отсчеты производили при 0,4 *в*. Миним. определяемое кол-во $O_2 \sim 0{,}02\%$, ошибка определения $\pm 2\%$. Содержание O_2 в свежеотжатом соке составляет 4—5%, непосредственно после деаэрации 0,02%, после разлива в бутылки достигает 0,2—0,6%. Свежепастеризованные соки содержат в среднем, в зависимости от вида сока и характера тары, 0,25—0,8% O_2, после продолжительного хранения содержание O_2 понижается до 0,02%, что связано с изменением окислительно-восстановительного потенциала соков. Присутствие пектина и карбоксиметилцеллюлозы определению не мешает. Т. Сабурова

19658. **Сок облепихи. Ренчлер, Таннер** (Ein Beitrag zur Kenntnis des Saftes von Sanddorn-Beeren. Rentschler Hubert, Tanner Hans), Frucht-saft-Ind., 1957, **2**, № 3, 83—86 (нем.)

Установлено, что сок ягод облепихи (*Hippophaë rhamnoides*) содержит аскорбиновой к-ты 6640 *мг/л*, к-т 41,0 *г/л* (в пересчете на лимонную к-ту), сахара 1,7 *мг/л*. При помощи хроматографии на бумаге в соке облепихи найдены яблочная и хинная к-ты (последней 12 *г/л*). Флавонолкверцетин и масляная к-та не были обнаружены. Н. Токмачева

19659. **О пригодности кукурузы для производства консервов. Харлампович, Журавич** (Przydatność kukurydzy na wyrób konserw apertyzowanych. Charłampowicz Zofia, Zurawicz J.), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 9, 384—389 (польск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Приводятся сравнительные данные пищевой и технологич. оценки 8 различных сортов сахарной куку-

рузы. Отмечается высокое качество местных сортов и 2 сортов американской кукурузы, акклиматизированных в ПНР. Лучшим сортом для консервной пром-сти признан Гольден Бентам. А. Емельянов

19660. **Видоизмененная конструкция режущего пресса с саморегистрирующей установкой. Деккер, Йитман, Крамер, Сидуэл** (Modifications of the shear-press for electrical indicating and recording. Decker Robert W., Yeatman John N., Kramer Amihud, Sidwell Arthur P.), Food Technol., 1957, 11, № 6, 343—347 (англ.)

Фотоснимок и описание видоизмененной, усовершенствованной конструкции режущего пресса для определения твердости различных пищевых продуктов. Прибор снабжен саморегистрирующей установкой; результаты измерения изображаются в виде кривых с характерным для каждого продукта максимумом. Режущая деталь прибора меняется в зависимости от испытуемого продукта. При испытании спаржи применяется только одна режущая поверхность; при испытании горошка, фасоли, земляники применяется решетка из десяти параллельных ножей. По сравнению со старой, новая конструкция отличается большей чувствительностью и точностью. Приведена схема прибора и установки, включающей записывающее устройство. Т. Сабурова

19661. **Применение поверхностноактивных веществ для удаления микроорганизмов из фруктового и овощного сырья. Хорубала** (Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych do usuwania drobnoustrojów z surowców owocowych i warzywnych. Badania wstępne. Horubała A.), Acta microbiol. polon., 1956, 5, № 1-2, 263—266 (польск.; рез. англ.)

Указано, что для мойки плодов и овощей следует применять поверхностноактивные (анионоактивные) соединения (ПС), р-ры К-мыла и синтетич. соединения: теепол, синтопал В, неоцал, синтапон L, синтапон СР. ПС удаляют больше микроорганизмов и больше механич. загрязнений, чем вода. Особенно выгодно применение ПС для мойки клубники, помидоров, слив и грибов. Мойка лиственных овощей с применением ПС менее выгодна ввиду сильного вымывания каротиноидных красителей. K. Bełżecka

19662. **Разваримость гороха и факторы, ее определяющие. Попом М. П.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 107—119

Предложено определять разваримость гороха по консистенции (К) зерен и увеличению их веса при разваривании. Определение К проводят пенетрометром, предназначенным для анализа битумов. Глубину погружения иглы под постоянной нагрузкой (50 *г*) относят к диаметру гороха. Разваривание ведут в воде средней жесткости, степенью готовности считают увеличение веса на 230% от воздушно-сухого веса гороха. Показано, что скорость разваривания в воде различной жесткости зависит от проницаемости клеточных стенок. Разрушение межклеточных прослоек, ведущее к мацерации ткани, вызывается резким увеличением объема клеток и является, по-видимому, вторичным процессом. А. Емельянов

19663. **Консервирование и замораживание сахарной кукурузы в Орегоне. Часть I. Консервирование кукурузы в зернах. Часть II. Консервирование дробленой кукурузы и замораживание. Крусс** (The canning and freezing of sweet corn in Oregon. Part I. The canning of whole kernel corn. Part II. The canning of cream style and the freezing of sweet corn. Cruess W. V.), Canning Trade, 1957, 80, № 7, 6—7, 17; № 8, 6—7, 20 (англ.)

I. Описание принятых в США методов консервирования сахарной кукурузы цельными зернами в рассоле, содержащем 1,5% соли и 5% сахара, с вакуумукупоркой и без нее.

II. Описание принятых в США методов консервирования дробленой кукурузы с добавлением соли, сахара и крахмала и стерилизацией в автоклавах с вращающейся банкой при 115,5, 118 или 121°. Замораживают кукурузу цельными зернами или в початках после предварительного бланширования и хранят при —21°. Т. Сабурова

19664. **Сокращение продолжительности технологических процессов в консервной промышленности. Даскалов Х.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 10—13

Установлена необходимость стерилизации овощных и плодовых консервов в течение ⩽15 мин. Для консервов с pH ~4,5 (зеленый горошек, стручковая фасоль, сладкий перец) т-ру стерилизации можно повысить до 125—127° (в течение 15 мин.). Увеличение длительности стерилизации >15 мин. и особенно >30 мин. ведет к образованию NH_3 и H_2S и хим. бомбажу. Консервы из баклажанной икры стерилизуют по ф-ле (15—25—15)/120°. Г. Новоселова

19665. **Влияние хранения на пищевую ценность манго. Андраби, Магар, Прутхи, Лал** (Effect of storage on the nutrients of badami and rasapuri mangoes. Andrabi M. H., Magar N. G., Pruthi J. S., Lal Girdhari), Indian Food Packer, 1956, 10, № 11, 9—12, 18 (англ.)

Изучены изменения содержания сахара и витаминов в процессе хранения консервов из манго. Питательная ценность консервированного манго уменьшается с повышением т-ры и увеличением срока хранения. Г. Малышева

19666. **Защитный кожух к паромасляным печам конструкции инж. Ефременко. Соболь С. И.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 19

Описан защитный кожух для сбора масла при выгрузке обжаренных овощей из обжарочных сеток при выработке овощных закусочных консервов. Г. Н.

19667. **Каштаны. Каштановые сладкие сливки и содержание в них сухого экстракта. Марсе** (Marrons, crèmes de marrons-sucre et extrait sec. Marsais J.), Rev. confis., chocolat., confit., biscuit., 1956, 31, dec., 34—36 (франц.)

Описан способ приготовления каштановых сладких сливок и данные содержания в них растворимых и нерастворимых в-в. Определение растворимых сухих в-в производят рефрактометром. Б. Кафка

19668. **Влияние кормов на качество молока и молочных продуктов. Кёнен** (Einfluß bestimmer Futtermittel auf die Beschaffenheit von Milch und Milcherzeugnissen. Koenen Karl), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, 77, № 46, 1571—1572 (нем.)

Рассмотрено влияние различных видов кормов на запах, вкус, микрофлору молока и особенно на состав молочного жира и консистенцию изготовляемого масла. Р. К.

19669. **Обработка молока и его сохранение на мелких предприятиях. Коалль** (Milcherzeugung und -Konservierung im Kleinbetrieb. Koall H. E.), Kälte, 1956, 9, № 8, 255—263 (нем.)

Описаны устройства для охлаждения молока: плоские холодильники, комбинация доильной машины и холодильника с закрытым трубопроводом, установка с двумя закрытыми охлаждающими баками, вакуумным приспособлением и сборным танком, спец. холодильная установка, спец. фляжные крышки с вмонтированными в них водяными турбинками для вращения лопастных мешалок непосредственно во флягах и орошением с наружной стороны их водой, выходящей из турбинок, охлаждаемые столы с небольшими насосами для разлива молока в бутылки. Отмечен

возможность охлаждения молока с одновременным использованием теплой воды для мойки фляг и инвентаря. В. Фавстова

19670. **Новый способ витаминизации молока в Германии.** **Грайндрод** (New German vitaminizing process. Grindrod J.), Milk Plant Monthly, 1956, 45, № 8, 41 (англ.)

Новая установка для витаминизации молока фирмы Siemens-Schuckertwerke состоит из 12 сообщающихся труб из нержавеющей стали. В каждую трубу вставлена ртутная лампа длиной 2 *м*. Молоко под давл. 0,8 *атм* в кол-ве 2000 *л/час* проходит через зазоры, образуемые лампами и стенами труб, и в результате УФ-облучения 7-дегидрохолестерин молока превращается в витамин $Д_3$. Дана схема трубы и общий вид установки. Г. Титов

19671. **Поведение жира на поверхности молока.** **Кинг** (Das Verhalten des Fettes auf der Milchoberfläche. King N.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 619—622 (нем.)

Обзор. Библ. 21 назв. **В. Ф.**

19672. **Сохранение начальной активности липазы свежего молока.** **Форстер, Дженсен, Плат** (Preserving the original activity of fresh milk lipase. Forster T. L., Jensen C., Plath Emily), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 8, 1120—1124 (англ.)

Пробы молока от различных коров деаэрировали пропусканием азота и определяли активность липазы в свежих и хранившихся в течение 30 час. при 0° и 4° образцах молока. В 12 образцах после 30 час. активность липазы повысилась, в 12 — несколько понизилась. Деаэрация молока азотом может служить и применяться для сохранения активности липазы. Н. Бойко

19673. **Об опасности загрязнения молока антибиотиками.** **Джанссен** (Antibiotic contamination a threat to milk. Janssen Wallace F.), Milk Plant Monthly, 1956, 45, № 7, 24—25, 48 (англ.)

При исследовании 1706 образцов молока, полученных из разных штатов, оказалось, что 5,9% из них содержали пенициллин в кол-ве 0,003—0,550 ед. в 1 *мл* и 1% — стрептомицин. Ставится вопрос о необходимости запретить поставщикам сдавать молоко от коров, больных маститом, ранее, чем по истечении 3 дней после лечения антибиотиками. А. Годель

19674. **Об организации контроля за качеством молока и молочных продуктов.** **Хиэтаранта** (Maidon ja maitotaloustuotteiden laaduntarkastuksen järjestämisestä. Hietaranta Matti), Karjantuote, 1956, 39, № 20, 600—603 (финск.)

Доклад на 14 Международном конгрессе по молоку в Риме в 1956 г. Библ. 19 назв. М. Т.

19675. **Бактериологический производственный контроль методом мембранного фильтрования.** **Вестермайер** (Bakteriologische Betriebskontrolle mit Hilfe der Membranfiltermethode. Westermaier Heribert), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 46, 1576—1577 (нем.)

Описаны принцип и техника метода мембранного фильтрования. Указаны основные преимущества: получение результатов через 16—18 час.; кол-во исследуемой жидкости практически неограничено; высушенный фильтр является надежным доказательством качества исследуемой жидкости. Метод мембранного фильтрования облегчает проведение бактериологич. ступенчатого контроля в молочной пром-сти. Е. Жданова

19676. **К вопросу определения бактерий кишечной палочки в молоке.** **Вегенер** (Zum Nachweis coliformer Keime in der Milch. Wegener K. H.), Dtsch.-Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 43, 1479—1481 (нем.)

Обзор. Библ. 30 назв. Е. Б.

19677. **Определение содержания бактерий и титра кишечной палочки в молоке городских молочных заводов.** **Ворсек** (Untersuchungen über den Keimgehalt und den Coli-Titer in der Milch einer Großstadt-Molkerei. Worseck M.), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, 3, № 7, 152—154 (нем.)

При контроле эффективности пастеризации и определении источников повторного обсеменения молока на з-де установлено, что в молоке после пастеризатора присутствия кишечной палочки не установлено. В бутылочном молоке туберкулезные бактерии не обнаружены. Повторное обсеменение молока зависит от длины трубопровода и ухода за ним, а также от работы бутылкомоечной машины. Время года не оказывает влияния на содержание бактерий и титр кишечной палочки в бутылочном молоке. В. Богданов

19678. **О методе Гербера.** **Пьен** (L'avenir de la méthode Gerber. Pien Jean), Technicien lait, 1957, 9, № 117, 10—12; Lait, 1957, 37, № 365—366; 256—262 (франц.)

Указаны причины ошибок при определении жира в молоке методом Гербера и меры устранения ошибок. Установлено, что одно деление шкалы бутирометра (Б), имеющее объем 0,125 *мл*, не соответствует весовому проценту жира и Б дает показания на 2—3% выше данных по весовому методу Розе-Готлиба (МРГ). Результаты более правильны, если показания Б относить к объему молока. Рекомендуется иметь 2 различных Б, один из них градуирован по объему, 1 деление его шкалы равно 0,12443 *мл*, другой — по весу, его 1 деление равно 0,12842 *мл*. Проверка этих Б показала полную согласованность результатов с полученными по МРГ. Точность метода может быть повышена применением пипеток с узким сливным отверстием, а также спец. аппаратуры для отсчета отраженного на экран, увеличенного в 3 раза столбика жира, это позволяет делать отсчет с точностью до 0,2—0,3%. Н. Брио

19679. **Предосторожности при обращении с бутирометром.** **Брецке** (Vorsicht beim Umgang mit Butyrometern. Bretzke Werner), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 46, 1575—1576 (нем.)

19680. **Упрощенный метод определения витамина А в стерилизованном молоке.** **Кадаба, Херрид** (A simple modified method for the determination of vitamin A in sterile milk. Kadaba Lalitha, Hereid E. O.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 9, 1247—1250 (англ.)

Разработан упрощенный спектрофотометрич. метод определения витамина А с применением активированного дихлоргидринглицерина в качестве окрашенного реактива, вместо $SbCl_3$. Жир исследуют непосредственно после растворения, исключая омыление и экстрагирование неомыленной фракции. Окраску 1 *мл* р-ра жира в хлороформе и 4 *мл* активированного дихлоргидринглицерина определяют в спектрофотометре при 500 *мμ*. Расхождения между параллельными определениями ± 0,15 γ на 1 *мл* р-ра. Н. Бойко

19681. **Микрохимическое определение йода в молоке и молочных продуктах.** **Хенни** (Die mikrochemische Jodbestimmung in Milch und Milchprodukten. Hänni H.), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 257—262 (нем.; рез. англ., франц.)

5 *г* измельченного сыра смешивают с 10 *г* смеси (1 : 1) К- и Na-карбоната, добавляют воду и обугливают. К остатку, растворенному в воде, добавляют 2 *г* К-перманганата и 100 *мл* 18 н. H_2SO_4, т-ру смеси доводят до 175°, охлаждают до 100°, разбавляют водой до 100 *мл* и дистиллируют в приемник с 5 *мл* бромуксусного р-ра (25 *г* Na-ацетата растворяют в 250 *мл* лед. CH_3COOH и добавляют 1 *мл* Br) и 5 *мл* воды при добавлении 50%-ного р-ра фосфорной к-ты. Опреде-

ление йода производят колориметрически по методу Эндерса и Кауфмана (Enders C., Kaufmann L., Z. physiol. Chem., 1936, **243**, 144). Е. Жданова

19682. О гигиеническом значении пастеризации. Глюксам (Über die hygienische Bedeutung der Pasteurisierung. Glüxam Josef), Österr. Milchwirtsch., 1957, **12**, № 7, 118—120 (нем.)

Рассмотрены пути проникновения патогенных бактерий в молоко и вызываемые ими заболевания человека. Дана оценка пастеризации молока. Р. Красова

19683. Мгновенная стерилизация молочных продуктов. Галеслот (Steriliseren van zuivelprodukten door middel van verhittingen op zeer hoge temperaturen gedurende zeer korte tijd. Galesloot Th. E.), Nederl. melk- en zivéltijedschr., 1957, **11**, № 1, 1—24 (гол.; рез. англ.)

См. также РЖХим, 1957, 70503. Н. Б.

19684. Вязкость и флокуляция растворов β-лактоглобулина при нагревании; влияние концентрации кальция и pH. Зитл, Делламоника (Viscosity and flocculation of heated β-lactoglobulin solutions: effect of calcium concentration and pH. Zittle C. A., Dellamonica E. S.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 5, 514—521 (англ.)

Растворы β-лактоглобулина (I) выдерживали при 90° в течение 30—60 мин. Определяли скорость денатурирования и осаждения I и измеряли вязкость р-ров и пропускание света при 600 *mμ*. Зависимость вязкости этих р-ров от pH и результаты воздействия в-в, реагирующих с α-аминогруппами, показали, что ионы Са находятся в соединении с α-аминогруппами. Кол-во Са, требующееся для осаждения I, находится в большей зависимости от pH. При pH 5,2—7 (выше изоэлектрич.) кол-во Са, необходимого для осаждения I, возрастает с повышением pH, но при pH > 7 это возрастание очень мало. Обсуждается влияние нагревания на I с точки зрения термоустойчивости молока. А. Г.

19685. Сухие бактериальные закваски в таблетках для приготовления кисломолочных диетических продуктов. Рудановская А. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та молочн. пром-сти, 1957, вып. 17, 58—62

Таблетки лучшего качества получены из смеси (в %): сухая бактериальная закваска (СЗ) 25, стерильная сахарная пудра 70, стерильный тальк 5. При таблетировании СЗ для простокваши обыкновенной значительно снижается содержание бактериальных клеток с увеличением степени прессования. Активность СЗ в таблетках для простокваши обыкновенной при хранении при 8—10° не изменяется в течение 3 месяцев и более, при ~20° в течение 2—3 месяцев. СЗ для простокваши мечниковской и ацидофильной сохраняется без снижения или при небольшом снижении активности в течение 3 месяцев, при ~ 20° в течение 2 месяцев. А. Прогорович

19686. Выработка глазированных сырков на поточной линии. Третьяков С., Молочн. пром-сть, 1957, № 4, 25—26

Описание процесса произ-ва глазированных сырков на поточной линии, включающей цилиндрич. охладитель для творога, приспособленный для охлаждения творожной массы с повышенным содержанием жира, фасовочный полуавтомат «Экспресс», охладитель с малым ленточным транспортером, глазировочную машину, воздушный охладитель с вентилятором и ленточным транспортером, круглый вращающийся стол для наклейки этикеток на сырки и их упаковки. Производительность линии в смену 1,5 *т* (30 тыс. шт.). А. Прогорович

19687. Непрерывная подвесная закалка мороженого. Кобб (Continuous overhead hardening system cuts costs. Cobb Frank), Ice Cream Rev., 1956, **39**, № 9, 52—53, 100 (англ.)

Описание новой системы непрерывной закалки фасованного мороженого, применяющейся вместо дорогих закалочных камер туннельного типа. Устройство состоит из подвесных рельсов, никелированных подвесок с зажимами для изделий и закрепленных над рельсами приводных вращающихся винтов, передвигающих подвески по рельсам. Скорость движения подвесок в фасовочной ~ 3 *м/мин*, в закалочной ~0,6 *м/мин*. Закалка осуществляется циркулирующим с большой скоростью охлажд. воздухом. Преимущества новой системы: невысокая стоимость оборудования, простота монтажа и обслуживания, лучшее использование кубатуры камеры и экономия холода (4 фотоснимка). М. Бенсон

19688. Кристаллизация лактозы в мороженом. II. Факторы, влияющие на скорость и количество. Никерсон (Lactose crystallization in ice cream. II. Factors affecting rate and quantity. Nickerson T. A.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 10, 1342—1350 (англ.)

Описан полярометрич. метод измерения скорости кристаллизации и кол-ва кристаллизованной лактозы, примененный для изучения влияния сухих обезжиренных в-в, наличия центров кристаллизации и скорости мутаротации на кристаллизацию лактозы в мороженом. Установлено, что скорость кристаллизации при —23° не изменялась. Между —23 и —17° наблюдалась критич. зона. При —17° кристаллизация лактозы ограничивалась развитием кристаллич. центров. При этой т-ре и выше наличие кристаллич. центров ограничивало мутаротацию. См. РЖХим, 1955, 30651. Н. Бойко

19689. Потери веса упакованного мороженого при хранении. Микл, Грейбилл (Weight losses of packaged ice cream and mellorinetype products during storage. Mickel J. B., Graybill F. A.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 9, 1251—1259 (англ.)

Изучена возможность установления соотношения между потерями веса и объема и изменением качества при хранении мороженого, изготовленного из смеси следующего состава (в %): жира 12, сухих обезжиренных в-в молока 10, сахарозы 15, желатины 0,3, эмульгатора 0,05. Установлено, что на это соотношение влияет т-ра хранения, площадь поверхности упакованного мороженого, расположение его в камере хранения. Соотношение между усушкой и потерей объема является низким и непостоянным, а соотношение между усушкой, изменением качества и размещением мороженого в камере не установлено. Н. Бойко

19690. Консервирование молока. Сгущенное молоко. Часть I. Сринивасан (Canning of milk. Evaporated milk. Part I. General outline. Srinivasan M. R.), Indian Dairyman, 1956, **8**, № 9, 256—258, 260, 262 (англ.)

В связи с намечающимся в Индии строительством молочных з-дов дано описание произ-ва сгущенного молока и требований, предъявляемых к готовому продукту. Приведен канадский стандарт на сгущенное молоко. Изложены общие требования к выбору места для предприятия, размещению оборудования (приведена схема), санитарным условиям произ-ва. С. Светов

19691. Вопросы здравоохранения в связи с производством сухого молока. II. Предупреждение обсеменения в процессе производства. Холи, Бенджамин (Public health problems associated with the manufacture of dried milk. II. Prevention of contamination during manufacture. Hawley H. B., Benjamin Margaret I. W.), J. Appl. Bacteriol., 1955, **18**, № 3, 493—502 (англ.)

Описание процесса произ-ва, обеспечивающего выпуск сухого молока, не содержащего коагулазо-положительные расы *Staphylococcus aureus*. Часть I см. РЖХим, 1958, 16122. В. Богданов

19692. **Новый способ производства быстровосстанавливающегося сухого молока.** Карлсон, Уир, Зимба (New way to instantize milk solids. Carlson Ed, Weir R. A., Ziemba John V.), Food Engng, 1956, 28, № 10, 62—63, 190, 193, 194 (англ.)

Сухое обезжиренное молоко (СОМ) поступает в агломерационную секцию для увлажнения с 2,5—3,0% до 10—20% влаги в потоке увлажненного воздуха, имеющего скорость 1219,2—1524,0 *м/мин*. Затем увлажненное СОМ вторично сушат в вертикальной трубе потоком воздуха, со скоростью движения 1219,2—1524 *м/мин* и т-рой 132,22—148,89°. Комки СОМ через центробежный воздушный клапан поступают на вибрирующую раму, затянутую тканью. Снизу рамы поступает холодный воздух, охлаждающий СОМ до 43,0°. Охлаждающее быстровосстанавливающееся СОМ подают на спец. сортирующие сита и расфасовывают. Приведена схема технологич. процесса. Н. Бойко

19693. **Определение мальтола и оксиметилфурфурола в сгущенном молоке методом хроматографии на бумаге.** Поттер, Паттон (Evidence of maltol and hydroxymethylfurfural in evaporated milk as shown by paper chromatography. Potter F. E., Patton Stuart), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 7, 978—982 (англ.)

Изучалась возможность применения хроматографии на бумаге для обнаружения и идентификации мальтола (I) и оксиметилфурфурола (II) в сгущенном молоке. Метод хроматографии позволяет обнаружить присутствие I и II не только в опытном сгущенном молоке после длительного нагревания до высоких т-р (2 часа при 116°), но и в обычном сгущенном молоке, нагревавшемся в производственных условиях 20 мин. до 65°, чего другими методами обнаружить не удавалось. Г. Титов

19694. **Промывка сливок.** Эк (Le lavage des crémes. Eck André), Ind. laitière, 1956, № 121, 220—221 (франц.)

Для удаления в-в, портящих вкус сливок и масла, сливки, подлежащие промывке, разбавляют двойным объемом воды, нагревают до 30—35°, сепарируют и получают при этом продукт улучшенного вкуса с 45% жира. Такие сливки не нуждаются в нейтр-ции, но иногда полезна повторная промывка. Лучше разбавление производить не водой, а обезжиренным молоком, и содержание жира при сепарировании доводить до 82—83%. В масле из сливок, подвергавшихся промывке водой, часто появляется олеистый привкус, что, вероятно, связано с вымыванием некоторых естественных антиоксидантов. А. Годель

19695. **Выхода и свойства фракций молочного жира, кристаллизующихся при его охлаждении.** Уэккел, Стейн (Yield and properties of fractions separated from butterfat by cold crystallization. Weckel K. G., Stein J. A.), Milk Prod. J., 1956, 47, № 5, 22, 24, 51—52 (англ.)

Фракционирование молочного жира проводили при 30, 25 и 20° с выдержкой в течение 72 час. В полученных трех твердых и одной жидкой фракциях определяли т-ру плавления, содержание твердых глицеридов дилатометрич. методом, содержание ненасыщ. глицеридов по йодному числу (ЙЧ) и консистенцию пенетрометром. Установлено, что выход каждой фракции зависит от времени года и кормового рациона коров, причем ЙЧ, дилатометрич. показания и консистенция сильно отличаются. Молочный жир от коров, получающих хлопковую муку, обладает относительно большей твердостью, чем при других рационах вследствие меньшего содержания глицеридов летучих жирных к-т. А. Годель

19696. **Производство масла в металлических маслоизготовителях.** Хамберт (The manufacture of butter in metal churns. Humbert E. S.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, № 8, 27—29, 49 (англ.)

Изучено влияние охлаждения маслоизготовителя на консистенцию масла и возможность выработки масла под вакуумом. Установлено, что для получения непромытого масла с удовлетворительной консистенцией в маслоизготовителе из нержавеющей стали необходимо охлаждение маслоизготовителя водой при помощи распылительного устройства. Сбивание масла под вакумом уменьшает его объем на 2,5—3% за счет удаления воздуха. Существенной разницы в хим. составе и органолептич. оценке масла, выработанного обычным методом и под вакуумом, не отмечалось. Н. Бойко

19697. **Устранение роста плесеней в масле.** Уайт (Keep these moulds out of butter. White A. H.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, № 5, 27—28, 66, 68 (англ.)

На многих з-дах Канады масло из пастеризованных сливок содержит большое кол-во дрожжей и плесеней (П). Наиболее частым источником П является плохо вымытое и недостаточно простерилизованное оборудование, в особенности деревянные маслоизготовители. П, находящиеся в сливках, разрушаются при пастеризации (30 мин. при 62° или 10 мин. при 77°), но по отношению к хим. стерилизующим средствам они более устойчивы, чем бактерии. Р-ры хлорной извести с содержанием активного хлора 200 и 1000 *мг/л* оказывают на П такое же действие, как теплая вода при 65—88° в течение 15—30 мин. Для борьбы с плесневением масла рекомендуется: промывать деревянное оборудование и молокопроводы циркулирующей водой при $\geqslant$ 82° или паром; обрабатывать пергаментную бумагу 10—12%-ным р-ром соли в течение 1 суток и применять для покраски стен и потолков з-да фунгицидные красители. А. Годель

19698. **Порок масла «металлический — салистый».**Ваушкун (Der Butterfehler «metallischölig». Wauschkuhn Bruno), Molk.- und Käser. Ztg., 1956, 7, № 41, 1422—1425 (нем.)

Рассмотрено влияние качества молока и сливок, материала оборудования, состава закваски, промывной воды и других факторов на образование металлич.—салистого привкуса в масле. Е. Ж.

19699. **Содержание витамина А и каротина в маслах, изготовляемых в штате Сан-Пауло (Бразилия).** Муччоло, Барбуту, Кампус (Composition en vitamine A et en carotène de beurres de consommation de l'état de Sao Paulo (Brésil). Mucciolo P., Barbuto O., Campos M.), Lait, 1956, 36, № 358, 494—500 (франц.)

Проанализировано 189 образцов масла в разное время года, с июня 1954 г. по май 1955 г. Витамин А и каротин выделяли из масла по методу Мак-Дауэлла, осторожным омылением с последующим экстрагированием эфиром, свободным от перекисей, дистилляцией экстракта при 60° в токе CO_2 и растворением полученного осадка в чистом хлороформе. Определения производили на спектрофотометре Колемана: витамин А при 620 μ с применением реактива Карр — Прайса и в качестве эталона р-ра ацетата витамина А, каротин при 440 μ с р-ром β-каротина в качестве эталона, внося установленную эксперим. путем поправку (14%) на содержание ксантофиллов. В среднем 1 *г* молочного жира содержал каротина 6,2 γ (от 3,1 γ в октябре до 11 γ в феврале); витамина A_1 28,7 м. е. (макс. 40,2 в октябре и мин. 20,0 в декабре). Общее содержание витаминов А: от 34,4 м. е. в марте до 45,9 м. е. в октябре. В. Новикова

19700. **Проблема упаковки масла.** Калькшмидт (Probleme der Butterverpackung. Kalkschmidt J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 632—635 (нем.)

Лучшим методом для изготовления стойкого масла является непосредственное формование его после обработки. В последнее время получили развитие новые непрерывные методы упаковки масла путем выпрессовывания или выкачивания масла прямо из маслоизготовителя в автомат для упаковки.

В. Фавстова

19701. **Консистенция масла и маргарина. Мор, Драхенфельс** (Konsistenz von Butter und Margarine. Mohr W., Drachenfels H. J. von), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 609—613 (нем.)

Консистенция и способность к намазыванию масла и маргарина зависят от содержания в них воды и распределения ее капель и воздуха, от добавок, от структуры кристаллов, от состояния жировых шариков и их кол-ва, от характера кристаллов жира и от вязкости жидкого жира, входящего в состав масла и маргарина. Отмечены различия в консистенции летнего и зимнего масла и в консистенции маргарина в летний период времени. Для устранения этих различий рекомендуют кормление коров сильными кормами или спец. технологич. приемы изготовления масла. Приведены микрофотографии структуры срезов масла и маргарина.

В. Фавстова

19702. **Статистический контроль правильности веса единицы упаковки масла. Педерсен** (Statistische Kontrolle des Gewichtes von Butterpackungen. Pedersen Aage H.), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 9, 352—354 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рекомендуется статистич. метод контроля расфасовки масла на формовочной машине. Целесообразна автоматич. отсортировка пакетов с недостаточным весом.

В. Фавстова

19703. **Некоторые практические замечания об оценке качества масла и сыра в Новой Зеландии. Теннет** (Behind the scenes of butter and cheese grading; some notes on New Zeland grading practice. Tennet M. R.), Dairy Engng, 1956, 73, № 11, 339—342 (англ.)

19704. **Основные понятия сычужного свертывания и структуры сыра. Шульц** (Grundbegriffe der Labgerinnung und der Käsestruktur. Schulz), Molk.- und Käser.-Ztg., 1956, 7, № 18, 550—551 (нем.)

19705. **Стандартизация способности молока к сычужному свертыванию и новые методы ее определения. Клей** (Die Standardisierung der Labfähigkeit und neue Methoden zur Bestimmung der Labfähigkeit. Kley W.), Molk.- und Käser.-Ztg, 1956, 7, № 18, 551—553 (нем.)

Рассмотрены некоторые методы определения способности молока к сычужному свертыванию, применяемые в Германии: измерение упругости сгустка, измерение глубины погружения, проба на растяжение, определение степени синерезиса и определение упругости и клейкости сырного теста по Казанцеву.

Е. Жданова

19706. **Свертывание молока с применением *Streptococcus diacetilactis* в качестве кислотообразователя. Ходланн** (Ystingsforsøk med bruk av *Streptococcus diacetilactis* syrevekker. Hadland Gunnar), Meieriposten, 1956, 45, № 35, 689—691 (норв.)

Сыр гауда, полученный свертыванием молока *Str. diacetilactis* или смесью его культуры с *Str. cremoris lactis*, имеет крупный рисунок и в первые 2—3 месяца созревания в нем происходит ускоренное образование летучих к-т. Улучшения консистенции, вкуса и аромата сыра из калье, полученного свертыванием молока *Str. diacetilactis*, не отмечено.

К. Герцфельд

19707. **Вещества, влияющие на свертывание молока сычужным ферментом. II. Вакуи, Кавати** (ラブ酵素の牛乳凝固に影響を及ぼす物質に就いて. 第2報. 涌井架裟參, 河内佐十), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 10, 1129—1131 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние ионов Ca, Mg и Cd на время коагуляции (К) сырого (СМ), стерилизованного при низкой т-ре (НТМ) и при высокой т-ре (ВТМ) молока сычужным ферментом. При К одним ферментом не наблюдается существенной разницы между СМ и НТМ и заметна большая разница между СМ и ВТМ. Во всех трех случаях добавление этих ионов ускоряет К, причем наибольшее ускорение установлено для ВТМ. Ионы Ca, Mg и Cd облегчают К молочного казеина и активизируют сычужный фермент. Часть I см. РЖХим, 1955, 25274.

Ю. Вендельштейн

19708. **Стандартизация содержания жира в сухом веществе сыра и выход сыра. Кай** (Die Standardisierung der Fett i. T.— Einstellung und der Käseausbeute. Kay H.), Molk.-und Käser-Ztg, 1956, 7, № 17, 521—524 (нем.)

Изложены мероприятия, обеспечивающие получение сыра постоянного состава и высокого качества. Отмечена необходимость определения белков в молоке сырной ванны и установления по таблицам для каждого вида сыра соотношения жир : сухое в-во. Важно стандартизировать посолку сыра, уточнить контроль готового продукта по влаге и жиру, а также контроль выхода.

Н. Брю

19709. **Механизация формования сырного пласта. Чулак, Хаммонд** (Mechanization of curd fusion in cheese manufacture. Czulak J., Hammond L. A.), Austral. J. Dairy Technol., 1956, 11, № 2, 58—6[illegible] (англ.)

Опыты показали, что соединение в пласт сырных зерен после обработки сгустка лучше и быстрее происходит при прессовании под слоем сыворотки с давл. 0,035—0,50 *кг/см*. Сконструирована машина, состоящая из двух смежных камер, каждая с двумя встречными перфорированными поршнями. Первая камера несколько ниже, а 2-я выше уровня сыворотки в сырной ванне. Сырное зерно с сывороткой поступает в 1-ю камеру, при слабом давлении большая часть сыворотки отделяется от зерна. Рыхлый пласт передается во 2-ю камеру, где при более сильном давлении заканчивается прессование и происходит деформация сырного зерна, необходимая при чеддеризации. При движении поршней в обратном направлении в 1-ю камеру поступает следующая порция зерна с сывороткой, а из 2-й камеры выдается отпрессованный сырный пласт. Производительность опытной модели машины 45 кг сырного пласта за 15 мин., производственной модели 450 *кг*. Приведена схема машины.

Г. Тито[illegible]

19710. **Сыр чеддер из пастеризованного молока, гомогенизированного при разных давлениях. Питерс** (Cheddar cheese made from pasteurized milk homogenized at various pressures. Peters I. I.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 8, 1083—1088 (англ.)

Установлены преимущества произ-ва сыра чеддер из гомогенизированного молока (особенно при 3[illegible] и 73 *атм*) по сравнению с использованием негомогенизированного молока.

А. Орл[illegible]

19711. **Результаты опытного изготовления сыра тильзит, голландского и камамбер. Зигфрид** (Ergebnisse der Versuchsfabrikation von Tilsiter- und Hollädęr- sowie Gamembertkäse. Siegfried H.), Molk.- und Käser.-Ztg, 1956, 7, № 18, 555—558; Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, 77, № 15, 478—480 (нем.)

Описание технологии произ-ва сыров. Приведена подробная таблица для произ-ва сыра камамбер, дающая возможность вести процесс выработки сыра стандартным методом.

В. Ф[illegible]

19712. **Влияние pH на рост плесеней, применяемых при выработке сыра камамбер. Роль соли и некоторых штаммов плесеней в посинении сыра. Жак[illegible]**

(Action du pH sur la croissance des moisissures utilisées dans la fabrication du camembert. Rôle du sel et du choix de certaines souches de ferments dans l'étiologie de l'accident dit du «bleu». Jacquet J.), Ind. laitière, 1956, № 121, 213—219 (франц.)

Подавление роста плесени *P. candidum* на поверхности сыра камамбер может быть вызвано применением соли, содержащей в качестве примесей $MgCO_3$ и $Mg(HCO_3)_2$, что вызывает подщелачивание среды. При этом развиваются посторонние плесени, из которых наиболее опасна *P. glaucum*, вызывающая посинение сыра. Рекомендуется при произ-ве камамбера применять штаммы *P. candidum*, развивающиеся при более широком диапазоне pH. Целесообразно вести подбор среди естественных штаммов, выделяя их из сыра невшатель. В. Богданов

19713. О созревании молока при производстве эмментальского сыра. Винклер, Талер (Über die Milchreifung in der Emmentalerkäserei. Winkler S., Thaler S.), Österr. Milchwirtsch., 1956, 11, № 21, 392—395 (нем.)

Подробно рассмотрены значение и условия созревания молока. А. Т.

19714. К общегосударственной оценке качества мягких сыров. Жак (K celostátní přehlídce měkkých sýrů. Žák František), Průmysl potravin, 1956, 7, № 8, 380 (чешск.)

Выявлено улучшение качества мягких сыров (десертных и ромадур). Нарушения технологии приводят к получению сыров с твердым, рассыпчатым, навызревшим тестом. Нарушения санитарии и гигиены ухудшают вкус сыра. Б. Адамец

19715. Новая технология производства болгарского качкавала. Гиргинов Т., Молочн. пром-сть, 1957, № 3, 32—36

Результаты эксперим. работы по разработке новой технологии произ-ва качкавала, предусматривающей улучшение качества готового продукта, механизацию произ-ва, обеспечение надлежащих санитарно-гигиенич. условий. А. П.

19716. Производство плавленого сыра во Франции и Швейцарии. Уирмот (The production of processed cheese in France and Switzerland. Wearmouth W. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 33, 858—860 (англ.)

19717. Зеленый сыр и его приготовление. Келер (Der Kräuterkäse und seine Herstellung. Kähler F.), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, 3, № 11, 255 (нем.)

Краткое изложение основных этапов произ-ва. Е. Ж.

19718. Результаты качественной оценки сыра и масла за 1956 г. Зайтнер (Ergebnisse der DLG-Käserprüfung und der DLG-Butterprüfung 1956. Saitner M.), Molk.- und Käser-Ztg, 1956, 7, № 32 1025—1029 (нем.)

19719. Об определении pH сыра. Радсвелд (Over de bepaling van de pH van kaas. Raadsveld C. W.), Zuivel, 1956, 62, № 45, 1030 (голл.)

Потенциометрическим изучением зависимости величины pH водн. вытяжки сыра от соотношения вода : сыр (В : С) установлено, что дозировка воды сравнительно мало отражается на величине pH; для производственного контроля рекомендовано соотношение В : С = 0,5 : 1 (по весу). Л. Песин

19720. Прогресс техники лабораторных исследований в молочной промышленности. Вольфрум (Neuentwicklungen auf dem Gebiet der milchwirtschaftlichen Untersuchungstechnik. Wolfrum), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 655—657 (нем.)

19721. Мойка молочного оборудования, изготовленного из алюминия. Райт (Cleansers for aluminium dairy plant. Wright W. A.), Dairy Engng, 1956, 73, № 6, 167—171 (англ.)

Для мойки оборудования, изготовленного из алюминия, ручным способом щетками рекомендуют смесь (в %): Na_2SiO_3 40, соды кальцинированной 40, $NaHCO_3$ 10, полифосфата натрия 5 и синтетич. моющее средство 5. В 1 *л* воды растворяют 12—20 *г* смеси, т-ра р-ра при мойке 43—49°. Для механич. мойки оборудования, в частности фляг на флягомоечных машинах, рекомендуют 2%-ный р-р смеси (в %): Na_2SiO_3 75, Na_2SO_3 20 и полифосфата натрия 5. Рабочая конц-ия 2%, т-ра 71—82°. Г. Титов

19722. Мясо и мясные продукты. Микиель (Meso i proizvodi od mesa. Mikijelj Duro L.), Nova trgovina, 1956, 9, № 9, 443—452 (сербо-хорв.)

Обзорная статья (виды и сорта мяса, способы изготовления и консервирования мясных продуктов, оценка их качества). Библ. 7 назв. З. Л.

19723. Тепловая обработка говядины. Часть VII. Влияние остаточного нагрева на процесс стерилизации консервов из говядины при высоких температурах автоклава. Гурвич, Тишер (Heat processing of beef. Part VII. Residual heating effects in beef processed at high retort temperatures. Hurwicz H., Tischer R. G.), Food Res., 1956, 21, № 2, 156—162 (англ.)

Исследовано промежуточное охлаждение консервов после стерилизации (период после выключения пара до момента приближения зависимости между т-рой и временем охлаждения к линейной функции в полулогарифмич. координатах) и влияние остаточного нагрева (ОН) продукта. Установлено, что теоретич. решения ур-ний теплопроводности и монотонных функций (функциональных зависимостей охлаждения от начала процесса, времени охлаждения, от периода поступления охлажденной воды и т. д.) не совпадают с эксперим. данными. В начале фазы ОН замедляет процесс охлаждения, особенно в высокотемпературных процессах с короткой выдержкой. При стерилизации консервов ОН увеличивает фактич. ее время, возможный максимум ОН имеет место при т-ре стерилизации 147°. Предложен метод расчета эффективного времени (t_1') автоклавной выдержки, при котором можно сократить продолжительность стерилизации и улучшить вкусовые качества консервов из говяжьего мяса и других продуктов. Приведен график для определения t_1'. Библ. 8 назв. Часть VI см. РЖХим, 1957, 73320. Г. Любовский

19724. Мясо сублимационной сушки и его применение для изготовления пищевых концентратов. Хахина Л. П., Вопр. питания, 1957, 16, № 5, 87—89 (рез. англ.)

Приведены сравнительные данные денатурации белковых в-в мяса при сублимационной и тепловой атмосферной сушке, дана характеристика качества мяса сублимационной сушки, указано его применение. А. П.

19725. Об определении нитритов, нитратов и поваренной соли в мясных продуктах и рассоле. Грау, Мирна (Über die Bestimmung von Nitrit, Nitrat und Kochsalz in Fleischwaren und Laken. Grau R., Mirna A.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 3, 182—189 (нем.)

Описан метод определения указанных солей из одной навески мяса или рассола. К 10 *г* гомогенизированной пробы в колбе на 200 *мл* прибавляют 5 *мл* насыщ. р-ра буры, 150 *мл* горячей воды и нагревают 15 мин. на кипящей водяной бане, прибавляют по каплям 1 *мл* 30%-ного р-ра $ZnSO_4$, охлаждают до затвердения жира, доводят до метки и фильтруют. К 20 *мл* фильтрата в колбе на 100 *мл* прибавляют 5 *мл* 5%-ного NH_4OH, 10 *мл* 0,1 н. HCl и доводят до

метки водой. Р-р является исходным для определения нитритов (I), нитратов (II) и NaCl (III). Для определения I к 10 *мл* р-ра добавляют 10 *мл* реактива Грисса и через 15 мин. фотометрируют. Для определения II 20 *мл* исходного р-ра пропускают через колонку с металлич. кадмием, в которой II восстанавливаются в I, и последние определяют фотометрически с реактивом Грисса. Для определения III к 5—10 *мл* исходного р-ра добавляют 5 капель индикатора (0,5 *г* фенилкарбазона и 0,05 *г* бромфенолового синего в 100 *мл* 95%-ного спирта) и титруют 0,1 н. HNO_3 до появления желтой окраски (pH 3,6), а затем р-ром азотнокислой ртути (2,92 *г* $Hg(NO_3)_2$ и 0,25 *мл* конц. HNO_3 в 1 *л*) до фиолетовой окраски. Точность метода ±2—3%. Определению не мешают хлориды, углеводы и аминокислоты. Рекомендуется для серийных анализов. С. Елманов

19726. Стандарты на колбасу необходимо пересмотреть. Соловьев В., Рубашкина С., Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 29—30

Критически рассмотрены недостатки действующих стандартов. На основании эксперим. данных установлена величина допуска при определении влажности колбасных изделий в пределах ±2%. Предложено пересмотреть ГОСТ для уточнения следующих показателей качества: цвет на разрезе, консистенция, равномерность распределения шпига, максим. и миним. влажность. А. Прогорович

19727. Как избежать рыхлой консистенции вареной колбасы и сосисок. Бабин Г., Мясная индустрия СССР, 1956, № 5, 31—33

Рассмотрены причины, обусловливающие рыхлость фарша вареной колбасы и сосисок. Даны рекомендации по обработке сырья в произ-ве вареных колбас. В. Д.

19728. Применение кровяной плазмы и сыворотки в колбасном производстве. Дубровина Л., Гольдман Е., Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 30—31

Опыты по частичной замене мясного сырья кровяной плазмой и сывороткой из расчета 10 *кг* плазмы, вместо 3 *кг* говяжьего мяса, при изготовлении отдельной колбасы и 10 *кг* плазмы или сыворотки, вместо 2 *кг* свиного мяса, при выработке сосисок показали, что вкусовые качества и стойкость при хранении колбасных изделий, приготовленных с плазмой, не отличались от контрольной партии. А. Прогорович

19729. Иберийская красная колбаса. Эганья (Die iberische Rotwurst. Egaña Sanz), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 11, 673—674 (нем.; рез. англ., **франц.)**

Колбасу изготовляют из жирного свиного мяса с добавлением специй (перца, майорана и чеснока, истолченного в вине). Измельченное на волчке (15—20 *мм*) мясо перемешивают со специями и водой до образования вязкого плотного фарша. Последний выдерживают 24 часа при 3—5° и шприцуют в оболочку диам. 40—45 *мм*, перекручивают в батоны длиной 8—10 *см*. После осадки и кратковременного холодного копчения колбасу сушат в открытом прохладном помещении с естественной циркуляцией воздуха. Колбаса имеет высокие вкусовые свойства и стойкость при хранении. И. Шахунянц

19730. Переваримость искусственных кишечных оболочек из кутизина. Добеш, Ржегак (Stravitelnost umělých střívek «Cutisin» in vitro. Dobeš Miroslav, Řehák Richard), Průmysl potravin, 1956, 7, № 6, 255—259 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Изучена переваримость in vitro сырых, копченых и вареных искусств. кишечных оболочек из кутизина. Установлено, что кишечная оболочка из кутизина диам. 22 *мм* переваривается в искусств. желудочном соке лучше, чем натуральные свиные и бараньи кишки. Варено-копченые колбасные изделия в оболочке из кутизина являются более гигиеничными. А. Прогорович

19731. Йодометрический метод определения содержания хлеба в котлетах. Матрозова С., Журавская Н., Березина Е., Шабанова Н., Мясная индустрия СССР, 1957, № 2, 18—19

Разработан метод определения хлеба (X) в котлетах с использованием техники определения сахаров по Шорлю с последующим пересчетом на X. Проверка метода показала, что содержание сахара в гидролизатах X при пересчете на X отвечает колич. содержанию его во взятой навеске. Установлено соответствие взятого кол-ва X при смешивании его с мясом и практически найденного кол-ва X в этой смеси. Максим. отклонение предложенного метода до действующего цианидного метода составляет ±0,3%. А. Прогорович

19732. Роль лецитина в снижении качества яичного жира. Старикова Л., Мясная индустрия СССР, 1957, № 2, 47—49

Лецитин яичного жира при высокой т-ре задерживает процессы его окисления, выполняя роль антиокислителя. При действии прямого солнечного света лецитин является прооксидантом. А. П.

19733. Современные технологические проблемы консервирования рыбных продуктов. Хесс (Problemi tecnologici attuali della conservazione dei prodotti della pesca. Hess Ernest), Ind. conserve, 1957, 32, № 3, 183—193 (итал.)

Обзор. Библ. 74 назв. А. П.

19734. Технология посола байкальского омуля. Афанасьева М. П., Рыбн. х-во, 1957, № 4, 37—38

Изложены два способа смешанного посола омуля: 1) рыбу предварительно обваливают в соли помола № 2, затем ссыпают в чан и разравнивают; 2) по 50—60 *кг* омуля высыпают непосредственно в чан, где посыпают солью и также разравнивают. По выходе рыбы из зоны тузлука в чанах ее снова посыпают солью и мелкодробленым льдом. Каждый слой толщиной в 2 рыбы пересыпают солью, а каждые два слоя — дробленым льдом с солью. Общий расход соли при посоле охлажд. рыбы в летнее время составляет 42%, в весеннее и осеннее 25% к весу омуля; расход льда 30—40%. Даны указания по наблюдению за режимом посола, извлечению соленой рыбы из чанов, сортировке, мойке и затариванию ее в бочки. В. Долговский

19735. Жестяная тара для упаковки рыбопродуктов. Функ (Die Blechdose als Verpackungsmittel. Funk W.), Fischwirtschart, 1956, 8, № 8, 198, 200 (нем.)

Обсуждаются вопросы внешнего оформления жестяной консервной тары, создания более удобных способов вскрытия консервных банок, сокращения обилия габаритных размеров последних. Л. Х.

19736. Содержание никотиновой кислоты в кофе. Адамо (Il contenuto in acido nicotinico nel caffè. Adamo G.), Boll. Soc. ital. biol. sperim., 1955, 31, № 1—2, 79—82 (итал.)

Установлено, что биологич. ценность кофе значительно повышается его обжариванием при 200—220° вследствие увеличения содержания в нем никотиновой к-ты (за счет деметилирования тригонеллина) примерно в 50 раз (от < 0,001% до ~ 0,5%). Доказано также, что наличие кофеина и других в-в не мешает определению тригонеллина по методу Рёггена и никотиновой к-ты по методу Кёнига в экстракте необжаренного кофе, но для их определения в экстракте жареного кофе необходимо его предварительное обесцвечивание активированным углем в солянокислой среде. Описана методика извлечения из экстракта никотиновой к-ты ионитом (Амберлит УК 410). А. Марин

19737. **Определение дульцина в пищевых продуктах методом хроматографии на бумаге.** Дезюсс, Дебом (Recherche et identification de la dulcine dans les denrées alimentaires par chromatographie sur papier. Deshusses J., Desbaumes P.), Mitt Gebiete Lebensmitteluntersuch Hyg., 1956, 47, № 4, 264—269 (франц.; рез. нем., англ.)

Дульцин извлекают из жидкого (или смешанного с водой) продукта этилацетатом (после обработки реактивом Карреза), отгоняют этилацетат и в остатке определяют дульцин методом хроматографии на бумаге с применением в качестве р-рителя насыщ. р-ра метилизобутилацетона в 2%-ном аммиаке, а в качестве проявителя — солянокислого *n*-диметиламинобензальдегида. Описана техника определения дульцина в плодовых соках, безалкогольных напитках, варенье, компотах, сухих смесях для произ-ва мороженого и пирожного, сухих и мороженых сливках, мороженом, йогурте, мучных изделиях, шоколаде. Б. Кафка

19738. **Микроскопирование пищевых продуктов. 14. Черный, белый и длинный перцы.** Эссекс, Шелтон (Black, white, and long peppers. Essex C. D., Shelton J. H.), Food, 1957, 26, № 305, 70—72 (англ.)

Ботаническая, физ.-хим. микроскопич. характеристика перцев: черного (*Piper nigrum*), белого (незрелого черного) и длинного (*Piper Chaba Hunter*). Описаны приемы фальсификации молотого черного перца раздробленными околоплодниками перца, косточками оливок, рисовой и пшеничной мукой и методы обнаружения примесей путем микроскопирования. Сообщение 13 см. РЖХим, 1957, 50034. В. Гурни

19739. **Новая машина для истирания массы в поточной линии производства горчицы.** Блендо (Improved grinder 'keystones' uew high-performance line. Blendo Verne), Food Engng, 1957, 29, № 6, 92 (англ.)

Кратко описана технологич. схема поточного произ-ва горчицы на новом оборудовании. Семена горчицы измельчают на дезинтеграторе, массу при помощи пневматич. передачи направляют во вращающиеся танки-смесители, добавляют воду, уксус, специи и размешивают 4 часа. Пульпу перекачивают насосом в новую мощную машину для истирания (Morehouse-Cowles Inc.), откуда она выходит с величиной частиц 0,06—0,03 *мм*. После охлаждения в теплообменнике с 35 до 10° пульпу перекачивают в чаны с механич. мешалками для выстаивания (16 час.), созревания, деаэрации и улетучивания некоторой части горчичного масла (1%). Готовый продукт, нагретый до 21°, подают в 8-крановую машину-дозатор для расфасовки. В. Гурни

19740. **Посторонние вещества, добавляемые в пищевые продукты.** Ковальский (Substanţe străine adăugate în produsele alimentare. Covalschi Tr.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 5, 1—2 (рум.)

Приведен список красителей, антисептиков, антиоксидантов и эмульгаторов, применение которых при произ-ве пищевых продуктов разрешено Международным Съездом специалистов пищевой пром-сти (Амстердам, 1956 г.). Приведен перечень в-в, влияние которых на здоровье человека изучается (антибиотики, Na-глутамат, нитраты, SO_2, HCOOH, бензойная и салициловая к-ты). А. Марин

19741. **Канцерогенность красителей.**— (Cancérigènerie.—), Rev. confis., chocolat., confit. biscuit., 1956, 31, déc., 43—48, 57 (франц.)

Рассмотрена история законодательства о применении синтетич. красителей при произ-ве пищевых продуктов. Указано на необходимость дифференцированной оценки красителей с точки зрения их канцерогенности. Б. Кафка

19742. **Новый способ подбора упаковки для гигроскопических продуктов.** Целерын (Nový způsob řešení obalů pro hygroskopické výrobky. Celerýn Jan), Průmysl potravin, 1957, 8, № 2, 86—88 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Приведены ф-лы для определения оптимальных размеров упаковки и влагопроницаемости тары, в зависимости от гигроскопичности продукта и условий хранения. Экспериментально определенные показатели хорошо согласуются с вычисленными. Н. Баканов

19743. **Картонная тара для консервов.** Холленбек (Zwei Jahrzehnte Konservenpackung aus Vollpappe. Hollenbeck Walter), Industr. Obst- und Gemüseverwert, 1957, 42, № 5, 102 (нем.)

Изложена история произ-ва особо прочных картонных коробок для упаковки консервов и их преимущества перед другими видами упаковки консервных банок. Н. Токмачева

19744. **Покрытие бочек казеиновой эмалью.** Грюмберг (Impermeabilizarea butoaielor cu email de cazeină. Grümberg M.), Ind. lemn., 1957, 6, № 3, 102—104 (рум.; русск., нем., франц., англ.)

Описан способ покрытия бочек казеиновой эмалью для обеспечения непроницаемости, применяемый в жировой пром-сти СССР, и приведены результаты испытаний этих бочек для затаривания соленой рыбы. А. Прогорович

19745. **Значение равновесной влажности пищевых продуктов для выбора соответствующей тары и методы определения влажности.** Ганоусек, Балцарова (Význam a určení rovnovážné relativní vlhkosti potravin pro volbu obalů. Hanousek Josef, Balcorová Alena), Průmysl potravin, 1957, 8, № 4, 186—190 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрен новый метод определения равновесной влажности пищевых продуктов, основанный на непосредственном измерении относительной влажности воздуха над пробой при помощи электрич. элемента, регистрирующего электролитич. сопротивление гигроскопич. пленки, импрегнированной хлористым литием. Приведены сравнения полученных данных с данными графич. интерполяционного метода и метода Уинка. А. Прогорович

19746. **Оценка безвредности материалов для упаковки пищевых продуктов.** Айвс (Safety evaluation of food packaging materials. Ives Margaret), J. Amer. Diet. Assoc., 1957, 33, № 4, 347—351 (англ.)

Описана методика испытания в-в, задерживающих коррозию жести, добавляемых в эмаль жестяной тары для пищевых продуктов, а также припоя для жестяной тары и новых материалов для фибровых сосудов для замороженных продуктов и молока. А. Кононов

19747. **Автоматы пищевой промышленности.** Хладек (Automaty potravinářského průmyslu. Chládek Vladimír), Průmysl potravin, 1957, 8, № 8, 447—448 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описаны машины для заполнения и закупоривания стеклянной и жестяной тары и для изготовления пакетов и коробок, расфасовки и этикетирования. Г. Н.

19748 К. **Термофильные организмы, вызывающие порчу овощных консервов.** Гиллеспи (Thermophilic spoilage in canned vegetables. Gillespy Thomas Gibson (Fruit and Vegetable Canning and Quick Freezing Res. Assoc. Res. leaflets Nl.). Chipping Campden (Glos.), 1954, 11 pp.) (англ.)

19749 П. **Аппарат для обработки жидкостей УФ-лучами с целью их консервирования, уничтожения бактерий и обобщения витаминами.** Эран (Appareil

pour le traitement de liquides par l'action des rayons ultraviolets en vue de leur conservation, de l'elimination des bacteries et de l'enrichissement en vitamines. Heirend Emile). Франц. пат. 1126278, 19.11.56

Аппарат состоит из батарей соединенных между собой металлич. трубок с вмонтированными в них ртутными лампами, излучающими лучи с длиной волны 2537 А. Для повышения эффективности облучения трубки имеют фигурный профиль с рядом последовательных кольцевых углублений, благодаря которым протекающая внутри их жидкость облучается в тонком слое. Аппарат предназначен для облучения непрозрачных жидкостей (молока, сливок, пива, плодовых соков и др.). А. Емельянов

19750 П. Установка для приготовления хлеба из цельного зерна и блюд из сырых продуктов. Кёстер (Einrichtung zur Herstellung von Vollkornbrot und Rohkostspeise. Köster Friedrich). Пат. ФРГ 955311, 3.01.57

Предлагаемая установка состоит из смешивающей и месильной машины с котлом, над которым расположена мельница, перемалывающая зерно на шрот, поступающий самотеком в котел. Механич. питание обеих машин устроено так, чтобы смешивание шрота с другими продуктами происходило во время помола или тотчас после него. На мельнице возможно измельчение и других сырых плодов или их частей, а для тех из них, которые нельзя измельчать на мельнице, предусмотрена спец. машина, также закрепленная над котлом. Под котлом может быть установлено обогревающее устройство, нагревающее смесь до т-ры брожения и стерилизации. Котел с тестом, нагретым до нужной т-ры, может быть откреплен от установки и направлен в камеру брожения. А. Емельянов

19751 П. Улучшение аромата шоколада в продуктах. Русов (Perfectionnements relatifs aux matieres à saveur de chocolat. Rusoff Irving Isadore) [General Foods Corp.]. Франц. пат. 1107508, 3.01.56

Крупку необжаренных бобов какао обрабатывают водой (56 ч. воды на 1 ч. бобов) способом перколяции, контактируя воду с крупкой в течение 0,5—2 час. при 79—163° (к воде добавляют Na_2CO_3, K_2CO_3 или NaOH до pH 8,5). Экстракт сушат при распылении при 121—140° в течение 12—3 мин. Полученный продукт добавляют к молоку и напиткам в кол-ве 1%. Пример. 6,8 *кг* крупки ферментированных необжаренных бобов какао Аккра подвергают перколяции в вертикальной колонке из нержавеющей стали диам. 76 *мм* и длиной 3 *м* при поступлении воды снизу и выходе ее вверху. Колонку заполняют крупкой на 2,88 *м*, т-ра воды 93°, скорость ее циркуляции 0,32 *л/мин*. Экстракт сгущают при 100° в аппарате с паровым обогревом до содержания 30% сухих в-в и сушат при замораживании. Для получения ароматного продукта порошок смешивают с 25% воды и сушат при 141° в течение 3 мин. в тонком слое. Выход 9,6%. Б. Кафка

19752 П. Устройство для непрерывного темперирования шоколадных и других жиросодержащих масс кондитерского производства. Хейсс, Хеттих (Vorrichtung zum stetigen Temperieren von Schokoladen- und ähnlichen fetthaltigen Massen des Süßwarengewerbes mit Engspalt. Heiss Rudolf, Hettich Alfred) [Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung]. Пат. ФРГ 950976, 18.10.56

Патентуется конструкция темперирующей машины, состоящей из двух концентрически расположенных цилиндров; через зазор между ними тонким слоем подается темперируемая масса (М). Противотоком по другому цилиндру движется теплоноситель. Т-ра регулируется изменением зазора, через который проходит М, соприкасаясь с теплообменником. Поверхность теплообменника тщательно отполирована, М счищается с нее скребком. М из сборника подается в машину насосом и может направляться обратно в сборник, если не приобретет необходимую т-ру. Обеспечено автоматич. регулирование т-ры и образование стабильных β-модификаций кристаллов масла какао. Т. Ермакова

19753 П. Производство пищевого продукта. Пер (Produit alimentaire et son procédé de fabrication. Peyre Jean-Léonce-Etienne). Франц. пат. 1121244, 25.07.56

Патентуется способ произ-ва и состав высокопитательного и богатого витаминами пищевого концентрата из меда (240 *г*), цветочной пыльцы тропич. растений (20 *г*), маточного молочка медоносной пчелы (1 *г*), сгущенного в вакууме под действием ИК-лучей в течение 4 час. при $< 28°$, и банановой муки (5 *г*). После перемешивания готовый продукт хранят при —6°. Т. Сабурова

19754 П. Способ и оборудование для производства сыров (Procédé et dispositifs pour la fabrication des fromages) [Fromagerie Lab.]. Франц. пат. 1086321, 11.02.55 [Lait, 1956, 36, № 355—356, 349 (франц.)]

После внесения сычужной закваски молоко немедленно направляется самотеком в емкости, представляющие сообщающиеся между собой, расположенные один за другим сосуды, в которых образуется калье. С помощью полуавтоматич. перевертывания содержимое всех сосудов переводится на соединяющиеся с ними сита, служащие одновременно сырными формами. Здесь происходит первая подсушка калье. Новым поворотом оборудования калье переводится во второе отделение для окончательной подсушки. Н. Брио

19755 П. Фильтры для сигарет. Ярсли (Filter für Zigaretten. Yarsley Victor Emmanuel). Пат. ФРГ 946035, 19.07.56

Патентуется метод изготовления фильтров из активированной (с увеличенной поверхностью частиц) ацетилцеллюлозы (хлопьев), обладающей повышенной способностью к поглощению никотина и смол табачного дыма, смешанной с водорастворимым связующим в-вом (крахмал, метилцеллюлоза). Пример. Порцию просеянных через сито хлопьев ацетилцеллюлозы (с ацетильным числом 53—54) перемешивают во вращающемся барабане с 10 вес.% пылевидной метилцеллюлозы. Смесь формуют прессованием соответственно диаметру сигарет (обрабатывая паром в камере пресса для увлажнения частиц метилцеллюлозы), сушат при 90° и режут полученный фильтр на отрезки нужной длины. Г. Диккер

19756 П. Приправа. Эллис (Condiment composition. Ellis Grace). Пат. США 2746869, 22.05.56

Патентуется способ произ-ва и состав пасты, содержащей различные пряности. Паста отличается от других концентратов пряностей простотой приготовления, неограниченным сроком хранения без ухудшения аромата и постепенным выделением ароматич. в-в, что предотвращает потерю аромата. Состав пасты: 3,8 *л* арахисового масла, 1,9 *л* сока кокосового ореха, 454 *г* кориандра, 227 *г* пожитника, 85 *г* кардамона, 113 *г* чеснока, 85 *г* семян укропа, 85 *г* перца ямайского, 85 *г* пряности с горько жгучим вкусом, 170 *г* соли, 227 *г* шафрана, 227 *г* имбиря желтого, 85 *г* мускатного ореха, 57 *г* лаврового листа, 57 *г* корицы, 907 *г* лука, 85 *г* красного перца в порошке, 227 *г* кайенского перца, 113 *г* имбиря, 227 *г* тмина, 85 *г* белого перца и 85 *г* горчичного семени. Все пряности размалывают, перемешивают и смешивают с соком кокосового ореха, получаемым отжатием протертого эндосперма ядра кокосового ореха. Полученную пасту варят в арахисовом масле при постоянном перемеши-

вания ≥1 часа при т-ре не выше точки кипения. Пасту употребляют в качестве приправы к первым и вторым блюдам из говядины, телятины, свинины, баранины, цыплят, рыбопродуктов, яиц, овощей.
А. Кононов

См. также раздел *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** История 16607, 16692—16697. Сточные воды молочных з-дов 18417. Хим. состав: фосфатиды растений 7422Бх; витамин ризцитрусовых 7424Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

19757. Экономическое значение и области применения пластмасс. Пёйкерт (Die Kunststoffe als Wirtschafts faktor und die Grenzen ihrer Anwendung. Peukert H.), Maschinenmarkt, 1956, 62, № 10, 16—18 (нем.)

Показана динамика роста произ-ва пластмасс во всем мире и в крупнейших капиталистических странах за 1950—1954 гг. Охарактеризованы основные свойства пластмасс и указаны важнейшие области их применения.
Е. Хургин

19758. Влияние тарифов на промышленность пластмасс в Южной Африке. Маннох (The effect of tariffs on the plastics industry. Mannooch Bruce), Industr. Rev. Africa, 1957, 8, № 7, 60—62 (англ.)

19759. Пластмассы в паросиловом и тепловом хозяйстве. Фулон (Kunststoffe in der Dampf- und Wärmewirtschaft. Foulon A.), Schiff und Hafen, 1956, 8, № 6, 534—535 (нем.)

Общие сведения о применении пластмасс в качестве обкладочных и прокладочных материалов для отдельных деталей паросилового и теплового хозяйства.
Я. Лапин

19760. Физические и механические свойства пластмасс. Диц (Physical and engineering properties of plastics. Dietz Albert G. H.), Publ. Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council, 1955, № 337, 11—20. Discuss., 25—27 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 44858.
Л. Песин

19761. Высокотемпературные свойства пластиков. Барто (Methods of study of high — temperature properties of plastics. Bartoe W. F.), Mod. Plast. 1955, 33, № 1, 151—152, 154, 156, 242, 244 (англ.)

Для оценки высокотемпературных свойств прозрачных пластиков рекомендуется определять их стойкость к термич. деструкции, стабильность размеров и полезную прочность. Рассмотрены различные методы определения термич. характеристик пластиков и даны рекомендации по расчету остекления скоростных самолетов.
С. Шишкин

19762. Причины старения пластмасс. Мацуда, (プラスチックスの劣化. その原因をさぐる. 松田種光) プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 2, 8—12 (японск.)

Старение (С) пластич. материалов происходит главным образом под действием тепла, УФ-лучей, кислорода воздуха, воды, озона и радиоактивного облучения. В результате их влияния происходит разрыв цепей, который вызывает С пластмасс. Рассмотрено С политетрафторэтилена, полиэтилена, поливинилхлорида и др.
В. Иоффе

19763. Свойства и испытания пластмасс. Часть 3. Разделы 1—3. Морозостойкость, температура размягчения, огнестойкость. Разделы 4—10. Теплопроводность, коэффициент расширения, теплостойкость, усадка при формовании, линейное и кубическое расширение, усадка, коробление и отжиг. Ливер, Рис (The properties and testing of plastics materials. Part 3. Sections 1, 2, 3. Low temperature, softening point, flammability. Sections 4—10. Thermal conductivity, expansion, heat resistance, mould shrinkage, linear and cubical expansion, thermal conductivity, shrinkage, warping and annealing. Lever A. E., Rhys J.), Plastics, 1956, 21, № 223, 62—64; № 224, 98—99 (англ.)

Обзор. Библ. 110 назв. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 16175.
Л. Песин

19764. Свойства и испытания пластмасс. Часть 4. Разделы 1—7. Цвет, мутность, преломление, дефекты поверхности, степень полированности, потеря цвета, прозрачность. Ливер, Рис (The properties and testing of plastics materials. Part 4. Sections 1—7. Colour, haze, refraction, surface irregularities, glossiness, bleeding of colour, light. Lever A. E., Rhys J.), Plastics, 1956, 21, № 225, 143—144 (англ.)

Обзор. Библ. 32 назв.
Л. Песин

19765. Пути развития механических испытаний пластмасс. Штарцман (Entwicklungsrichtungen der mechanischen Festigkeitsprüfung von Kunststoffen. Starzmann F.), Chemiker-Ztg., 1955, 79, № 20, 704—706; № 21, 740—742; № 22, 777—779; № 23, 809—813 (нем.)

Обзор методов испытания прочности пластмасс на растяжение, сжатие, статич. и динамич. изгиб, разрыв, перегиб и прочности склейки. Кратко описаны применяемые для этого в ФРГ приборы.
В. Пахомов

19766. Новые физические методы испытания пластмасс. Коппельман (Neuere physikalische Prüfmethoden für Kunststoffe. Koppelmann Jan), Kunststoffe, 1957, 47, № 8, 416—424, 2 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор физ. методов испытания и исследования пластмасс, основанных на динамич. методах (ДМ). Отмечено, что ДМ разработаны не только для диэлектрич. испытаний, но и для механич., по которым можно различать и характеризовать различные материалы, а также получать данные для технич. применения материалов при вибрации и в технике ВЧ и переменного тока. Кривые диэлектрич. потерь (tgδ) показывают особенно значительную зависимость от молекулярной структуры в-ва и поэтому полезны в исследовании изменений физич. свойств пластмасс при процессах старения. Особенно большое значение ДМ, диэлектрич. и механич. методов состоит в том, что они дают возможность более глубоко изучать процессы релаксации молекул. Библ. 47 назв.
В. Лапшин

19767. Удельная теплоемкость силона при температурах от 10 до 90°. Можишек, Конечный (Specifické teplo silonu při teplotách od 10 do 90° C. Možišek Max, Konečný Ctirad), Chem. průmysl., 1956, 6, № 10, 418—419 (чешск.; рез. русск., англ.)

Выбран метод для измерения удельной теплоемкости (УТ) силона при различных т-рах. Найдено, что УТ силона при 10, 30, 50, 70 и 90° равны соответственно: 0,414; 0,475; 0,498; 0,512; 0,522 *кал/ггр*ад. Л. Песин

19768. Испытания на удар труб из жесткого поливинилхлоридного пластика. Эйленбург (Slagproeven met hard PVC-buizen. Uijlenburg H.), Plastica, 1956, 9, № 5, 266—268 (гол.)

Результаты определения ударной прочности труб, полученные на копре Шарпи при 0° и выражаемые в процентах образцов, не выдержавших испытания, зависят в значительной степени от скорости падения маятникового копра и относительно мало от веса копра (для двух проверенных копров 9,6 и 13,8 *кг*). Расстояние между опорами (РМО) почти не сказывается на результатах испытания труб диам. 22 *мм*, но оказывает существенное влияние на результаты испытания труб диам. 12 *мм*: при скорости падения копра от 1,5 до 2,5 *м/сек* и РМО 40 *мм* не выдерживает испытания ~30% испытуемых образцов. Л. Песин

19769. Свойства и области применения термопластов. Шренк (Einführung in die Eigenschaften und Einsatzgebiete der Thermoplaste. Schrenk E.), Z. Schweiz. technik, 1956, 46, № 1, 5—10 (нем., франц.)

Приведены свойства жесткого поливинилхлоридного пластиката и полиэтилена, а также их применения. Начало см. РЖХим, 1957, 24748. Н. Л.

19770. Полимеры. Производственные операции. Эймос, Роч (Manufacturing operations. High polymers. Amos J. Lawrence, Roche A. F.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 12, 2441—2444 (англ.)

Обзор по ряду вопросов, существенных для произ-ва полимеров: отвод тепла при полимеризации; транспортировка р-ров полимеров; контроль произ-ва; частичная полимеризация. Библ. 50 назв. Л. Песин

19771. Сообщение фирмы Филиппс о планах производства полиэтилена. Ридел (Phillips unveils big polyethylene plan. Reidel John C.), Oil and Gas J., 1955, 53, № 52, 53 (англ.)

Сообщается о строительстве вблизи Пасадены (США) з-да для произ-ва полиэтилена низкого давления «Марлекс». Мощность з-да 66000 *т/год*. С. Розеноер

19772. Свойства вестолена — полиэтилена низкого давления, полученного по методу Циглера. Вик, Кёниг (Eigenschaften von Vestolen, einem Niederdruck — Polyäthylen nach Ziegler. Wick Georg, König Helmut), Kunststoffe, 1956, 46, № 10, 460—466 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вестолен (I) имеет мол. вес в пределах 70 000—200 000 и вязкость ($\eta_{пр}$) от 2,1 до 7,4. Нестабилизированный I склонен к быстрому старению (трубы после выдержки 40 суток при 100°, теряют 90—95% прочности). Лучшим стабилизатором для I является сажа (трубы после вышеприведенной термообработки прочность практически не изменяют). I перерабатывается литьем под давлением при 190—220°; повышение т-ры переработки до 290° увеличивает разрывное удлинение и стойкость изделий к ударным воздействиям, но усложняет подбор красителей для I (красители для термопластов имеют термостойкость $\leqslant$ 230°). В настоящее время выпускается спец. тип I, повышенной эластичности, из которого литьем под давлением при 180—200° получают изделия такой же прочности, как из I при 290°. Спец. I рекомендуют также для изготовления труб, способных выдерживать значительные механич. напряжения при низких т-рах (—20°). Л. Песин

19773. Исследование проницаемости полиэтилена. Раналли (Studio sulla permeabilità del polietilene. Ranalli F.), Materie plast., 1955, 21, № 9, 736—744 (итал.)

Полиэтилен (I) проницаем для паров летучих в-в в тем большей степени, чем больше в-во вызывает набухание I. Опыты по длительному хранению в посуде (емк. 0,5 *л*, толщиной стенок 1 *мм*) из I эфирных масел, применяемых в парфюмерной пром-сти, и их спирт. р-ров показали, что за 1 год потери масла мускатного ореха доходят до 30%, бергамотового масла (II) до 5%, кориандрового масла (III) до 1,3%; в спирт. р-рах потери II еще больше возрастают, III — снижаются. Установлено, что тару из I для легко летучих эфирных масел применять не следует. Наиболее пригоден I (в виде пленок) для упаковки овощей и фруктов, а также табака. Л. Песин

19774. Применение полиэтилена в упаковке. Эйхлер (Tworzywa sztuczne w przemyśle opakowaniowym (polietylen). Eichler Włodzimierz), Opakowanie, 1957, 3, № 4, 11—14 (польск.; рез. франц., англ.)

Свойства и применение полиэтилена.

19775. Изотактический полипропилен. Натта (Polypropylène isotactique. Natta G.), Ind. pétrole, 1956, 24, № 12, 49 (франц.)

Кратко описаны свойства полипропилена (I) марки PR56 с мол. в. ~150 000, т. пл. 165—170° и приведены сравнительные данные по физ.-мех. и электрич. свойствам с полиэтиленом марок «Marlex P» и «Hostalen». Отмечено, что опытная установка по произ-ву I работает в Ферраре, где в 1957 г. должно быть начато произ-во I в промышленном масштабе. В. Щекин

19776. Сырье и изготовление поливинилхлоридного пластиката. Ким Тхэ Хва (염화비닐 수지 제품의 가공과그 원료에 대하여. 김태화), 과학과기술 (화학편), Квахак ка кисуль (хвахакпхён), 1956, № 9, 17—24 (кор.)

Обзор. Син Мен Хен

19777. Недооценка поливинилхлоридных пластиков. Худзынский (Niedoceniany polichlorek winylu. Chudzyński St.), Przegl. mech., 1957, 16, № 2, 76 (польск.)

Отмечено, что в Польше поливинилхлоридные пластики заслуживают более широкого применения, в частности представляет интерес произ-во тонкостенных изделий (тарелок), перспективно изготовление жестких и эластичных пенопластов, а также упаковочной пленки для консервов, ёмкостей для воды и др. См. РЖХим, 1957, 64693. Л. Песин

19778. Агломерированный поливинилхлоридный материал. Вик, Кёниг (Polyvinylchlorid-Agglomerate. Wick George, König Helmut), Kunststoffe, 1956, 46, № 12, 583—587 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Смешением эмульсионного или суспензионного поливинилхлорида с $\geqslant$ 20% пластификатора в аппаратах с быстроходными мешалками (развивающими большую теплоту трения) получен агломерированный поливинилхлоридный материал (высокой стабильности при хранении), который можно перерабатывать в изделия непосредственно на обычных червячных прессах и машинах для литья под давлением. Л. Песин

19779. Политетрафторэтилен в химической технологии. Боули (P. T. F. E. in chemical engineering. Bowley Gerald), Industr. Chemist, 1957, 33, № 385, 133—135 (англ.)

Дана характеристика ассортимента политетрафторэтиленовых материалов в гранулированном виде, в виде пасты и водн. дисперсий. Описано применение политетрафторэтилена для пропитки металлич. подшипников с пористой металлич. облицовкой. Л. Песин

19780. Омыление поливинилацетата в эмульсии. Мотояма, Окамура (エマルジョンにおけるポリ酢酸ビニルの自然ケン化. 本山卓彦, 岡村誠三), 工業

化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 113—115 (японск.)

Поливинилацетатная эмульсия, изготовленная при 60° в течение 5 час. в присутствии 0,1—1% эмульгаторов (Э) додецилсульфата натрия (I) и додецилбензосульфоната натрия (II), нейтрализовалась NaOH и выдерживалась при ~ 20° 100 дней, в течение которых время от времени определялась степень омыления. При использовании Э в кол-ве 0,1; 0,2; 0,5; 1,0%, скорость омыления (*моль/час*) при ~ 20° соответственно была для I 11^{-5}, 28^{-5}, 44^{-5} и 48^{-5} и для II 6^{-5}, 10^{-5}, 19^{-5}, 22^{-5}; при использовании 0,5 и 1,0% Э при 70° скорость омыления для I соответственно 12^{-3} и 16^{-3} и для II 73^{-4} и 80^{-4}. В присутствии I получен поливиниловый спирт со степенью полимеризации 580, а при II — со степенью полимеризации 620. В. Иоффе

19781. Фотосенсибилизаторы для полимеризации виниловых эфиров. Мак-Клоски, Бонд (Photosensitizers for polyester — vinyl polymerization. McCloskey Chester M., Bond John), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 10, 2125—2129 (англ.)

Исследована полимеризация метилметакрилата и некоторых смол в присутствии фотосенсибилизаторов полимеризации (ФСП). Образцы облучали или солнечным светом, или ртутной лампой. В качестве ФСП испытывали соединения из числа галоидометилнафталинов, галоидокетонов, галоидированных жирных (уксусной и пропионовой) к-т, сульфонилхлоридов, перекисей ароилов (бензоила, 2,4-дихлорбензоила и др.). Для 1-хлорметилнафталина определяли также фотоактивность в зависимости от конц-ии в пределах от 0,003 до 3%. Об активности ФСП судили по скорости полимеризации, определявшейся измерением времени желатинизации или выделением полимера осаждением в метаноле с последующим определением вязкости его р-ров в ацетоне. С. Шишкин

19782. Органическое стекло. Танияма (有機ガラス. 谷山孝次), 高分子, Кобунси, 1957, 6, № 60, 138—141 (японск.)

Описаны метод синтеза метилметакрилата, полимеризация его, физ.-мех. свойства оргстекла и основные методы переработки оргстекла в изделия. В. Иоффе

19783. Применение скоростной техники фотополимеризации для соединения листов «перспекса». Холловей (Fast photopolymerisation technique in joining perspex. Holloway D. H.), Industr. Rev. Africa, 1956, 8, № 5, 78 (англ.)

Описана техника соединения листов «перспекса» с помощью пасты «перспекс», подвергаемой фотополимеризации УФ-лампами. Л. Песин

19784. Применение анилиноформальдегидных смол для отверждения эпоксидных смол. Бишоп (The use of aniline-formaldehyde resins as curing agents for epoxide resins. Bishop R. R.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 6, 256—260 (англ.)

Для отверждения жидких эпоксидных смол использованы низкомолекулярные анилиноформальдегидные смолы (АФС), полученные при смешивании и нагревании до 70° $C_6H_5NH_2$ (I) с HCHO (II). Смесь нейтрализуют NaOH, промывают и дегидратируют в вакууме. Мягкая АФС (мол. в. 225) получена при мол. соотношениях I и II 1 : 0,75, твердая АФС (т. пл. 50—60°, мол. в. 285) получена при соотношении 1 : 0,85. Для отверждения эпоксидную смолу нагревают и смешивают с подогретой до 100—120° АФС, затем смесь охлаждают в течение нескольких часов. Отвержденные смолы устойчивы к действию щелочи, не окисляющих к-т и воды. Теплостойкость (по A. S. T. M. D. 648—45T) их возрастает по мере увеличения содержания АФС в эпоксидной смоле и достигает максим. значения 155—157° при 30—40%. С. Каменская

19785. УФ-пропускаемость полиэфирных смол. Фойгт (Die UV-Durchlässigkeit von Polyesterharzen. Voigt J.), Plaste und Kautschuk, 1955, 2, № 9, 200—203 (нем.)

Исследована УФ-пропускаемость для линейных (этиленгликольмалеиновых) и для сшитых (стиролизованных смол на основе малеинового ангидрида) полиэфиров в интервале спектра 300—360 *мμ*. Приведены результаты исследования. Л. Песин

19786. Термическое разложение фенольной смолы, примененной для изготовления оболочковых форм. Футаки, Икэгами, Йосивара (シェルモールド用フェノールレジンの熱分解について. 二木邦夫, 池上博明, 吉原正), 名古屋工業技術試験所報告, Нагоя коге гидзюцу сикэнсе хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Wagaya, 1956, 5, № 1, 8—12, 1—2 (японск.; рез. англ.)

В результате исследования термич. разложения (по потерям веса и газотворной способности) фенольных смол (ФС) установлено, что кривые разложения различных ФС существенно отличаются между собой; т-ра разложения ФС лежит при ~ 500°; скорость термич. разложения отвержденной ФС ниже, чем соответствующей неотвержденной; потеря веса и объем образовавшегося газа, как правило, изменяются в одном направлении (параллельно); чем выше т-ра нагрева, тем глубже термич. разложение. Л. Песин

19787. Прессматериалы, модифицированные каучуком. Слаби (Kautschukmodifizierte Pressmasse. Slaby R.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 11, Plastverarbeitung, P3 (нем.)

В ГДР выпускают высокопрочные фенопласты (I), модифицированные каучуком, обладающие бо́льшей ударной вязкостью, чем фенопласты типа 31 (II). Перерабатывают I в изделия при 160° и давлении ⩾ 250 *кГ/см²*, с выдержкой в 1,5—2,5 раза большей, чем для II (изменением выдержки можно регулировать в определенных пределах эластичность изделий). I применяют для изделий, содержащих крупную металлич. арматуру (штурвалов автомашин), а также подвергаемым эксплуатации в жестких условиях. Л. Песин

19788. Мочевино- и меламино-формальдегидные смолы и их техническое значение. Петров Г. С., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 106—112

Обзорная статья по промышленному значению мочевино-(I) и меламиноформальдегидным (II) смолам и сырьевой базе; задачам технологии карбамидных пластмасс; теоретич. вопросам химии смолообразования и отверждения I и II смол. Отмечено, что необходимо уделить большее внимание изучению I и II смол, совмещенных с различными высокополимерами. Библ. 15 назв. Л. Песин

19789. Полиамиды из *м*-ксилилендиамина. Карлстон, Лам (m-xylylenediamine polyamide resins. Carlston E. F., Lum F. G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1239—1240 (англ.)

м-Ксилилендиамин реагирует с двуосновными к-тами подобно жирным диаминам с образованием кристаллич. полимеров в случае к-т с четным числом атомов С и аморфных полимеров в случае к-т с нечетным числом атомов С. Т-ры плавления полимеров в зависимости от числа атомов С в к-те изменяются аналогично т-рам плавления полимеров из гексаметилендиамина. Поли-*м*-ксилиленадипинамид имеет т. пл. 243° и теплостойкость (по ASTM) ~ 200° и может быть использован для произ-ва пленки, волокна и формовочных материалов. А. Казакова

19790. Грилон-найлон 6 — материал для производства труб. Штинер (Grilon-Nylon 6 — Polymerisate

als Rohmaterial für die Rohrfabrikation. Stiner W.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 11—12, 412—423 (нем.)

Описаны механич. и термич. свойства, хим. стойкость, а также технология переработки поликапролактама (грилона) с высоким мол. весом. Приведена сравнительная хим. стойкость к агрессивным средам труб из полиэтилена, жесткого поливинилхлорида и грилона. Л. Песин

19791. Роль наполнителей в рецептурах пластмасс на основе синтетических смол. Черния, Бонвичини (Importanza della carica nella formulazione dei manufatti di resine sintetiche. Cernia E., Bonvicini A.), Materie plast., 1957, 23, № 3, 167—174 (итал.)

Рассмотрено влияние природы и дозировки наполнителей на свойства наполненных пластмасс. Приведена характеристика наполнителей (древесной муки, хлопковых очесов, синтетич. волокон, шелухи орехов, миндаля, α-целлюлозы, текстильных обрезков, асбеста, слюды, каолина, стекловолокна, $CaCO_3$, графита и др.), применяемых в произ-ве фенопластов, аминопластов и поливинилхлоридных пластиков. Л. Песин

19792. Изготовление листов из литых смол. Битти (Casting plastics sheets. Beattie John O.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 11, 109—111, 114—117 (англ.)

Заливают смолу между двумя тщательно отполированными и очищенными листами из стекла; форму ставят в печь для отверждения смолы при 45—70° в зависимости от типа применяемой смолы и катализатора. Для большинства смол время отверждения составляет ~ 16 час. для листов толщиной 3,2 *мм* и до недели при толщине листов 25 *мм*. Для понижения усадочных напряжений в листах, готовые листы отжигают или производят предварительную полимеризацию мономера перед его заливкой до получения сиропообразного состояния. В последнем случае сокращается время отверждения, уменьшается интенсивность экзотермич. р-ции и облегчается отлип листов от стенок формы. Подробно рассмотрено изготовление литых листов из полистирола, полиметилметакрилата и др. Листы, полученные по этому методу, обладают хорошими оптич. свойствами. В. Гринблат

19793. Предварительный подогрев полиэтилена и высокопрочного полистирола перед шприцеванием. Уилтон, Морроу (Preheating polyethylene and impact polystyrene prior to extrusion. Wilton Peter, Marrow Franklin D.), Plastics Technol., 1956, 2, № 3, 158—165, 178 (англ.)

Для изучения влияния предварительного подогрева (ПП) на шприцевание (Ш) полиэтилена (I) и полистирола (II) применяли подогрев горячим воздухом в бункере машины и в печи. При этом установлено, что наиболее целесообразен ПП в бункере; наибольшая т-ра ПП — 90° (при более высокой т-ре гранулы сливаются); ПП I ведет к уменьшению пористости и шероховатости изделий и улучшению внешнего блеска; скорость Ш увеличивалась на 38 ÷ 49%; производительность на 41—61%; мощность привода в отдельных случаях снижалась на 15%. Для тонких пленок отмечено улучшение физ. свойств. Для сухих смесей, состоящих из I и красителя, улучшений не наблюдалось. При применении ПП отмечена меньшая деструкция I. Для II максим. т-ра ПП — 85°. Влияние ПП на Ш II менее значительно, чем для I. Отмечено, что ПП может дать аналогичные результаты для других методов переработки (литье под давлением). В. Гринблат

19794. Пресформы и литье под давлением крупногабаритных изделий из полиэтилена. Сиртоли (Stampi e stampaggio ad iniezione di grandi oggetti di polietilene. Sirtoli M.), Materie plast., 1957, 23, № 3, 179—185 (итал.)

Описаны литьевые прессформы и техника литья под давлением полиэтиленовых бачков высотой 275 *мм*, диам. 290 *мм* с толщиной стенок 3 *мм*; тазов диам. 430 *мм*, высотой 140 *мм*, толщиной стенок 2,5 *мм*; воронок диам. 310 *мм*, общей высотой 305 *мм*, с толщиной стенки 3 *мм*. Л. Песин

19795. Формование маленьких деталей. Халл (A new concept for ... molding small parts. Hull John L.), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 5, 21—25, 60 (англ.)

Рассмотрены преимущества изготовления маленьких деталей (до 15 *г*) на автоматич. прессе (П) для литьевого прессования при усилии замыкания 15 *т* и давлении плунжера 630 *кГ/см*². П приводят в движение воздухом 5,6 *кГ/см*². Особенностью П является применение стандартного блока для формы, в которой при изготовлении других деталей заменяют только оформляющие вставки, что ведет к миним. затратам при изготовлении формы. П можно применять для испытания новых деталей, формовочных смесей и как лабор. П. Подробно рассмотрены вопросы изготовления деталей к миниатюрному выключателю и возможности применения П для формования точных деталей. В. Лапшин

19796. Применение ИК-нагрева в промышленности пластмасс. Фонтанези (Applicazione del calore infrarosso nell'industria delle materie plastiche. Fontanesi A.), Materie plast., 1957, 23, № 3, 195—198 (итал.)

Описано вакуумное формование листовых термопластов с применением ИК-нагрева на примере изготовления дверец холодильника на агрегате производительностью 300 дверец в смену. Внедрение ИК-нагрева повысило производительность оборудования на 30—45%. Л. Песин

19797. Весовое водопоглощение и поверхностное влагопоглощение гетинаксами. Колар (Percentuálna a povrchová nasiakavosť najmä vrstvených plastických látok. Kolár L'udovít), Elektrotechn. obzor, 1956, 45, № 9, 465—473 (словац.; рез. русск., франц., нем., англ.)

В результате испытания поверхностного влагопоглощения (*г/дм*²) и весового водопоглощения (ВВ) гетинаксов установлено, что достаточно нормировать только величину ВВ. Л. Песин

19798. Стекловолокнистые материалы на основе полиэфирных смол. Часть I. Полиэфирные смолы. Часть II. Стекловолокнистые материалы. Часть III. Способы производства и применение. Часть IV. Физико-механические свойства. Коннорс (Polyester resin... Glass fibre materials. Part I. Polyester resins. Part II. Glass fibre materials. Part III. Fabrication methods and applications. Part IV. Engineering properties. Connors F. L.), Austral Plastics, 1955, 11, № 115, 7, 8—9, 11, 13, 15, 17; № 116, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 20; № 117, 7, 9, 11—13; № 119, 7, 9, 11, 12 (англ.)

Обзор. Библ. 32 назв. С. Иоффе

19799. Армированные стеклопластики для конструкционных целей. Сачченти (Plastiques renforcés pour la construction. Saccenti M.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 9, 42—48 (франц.)

Описаны материалы и подбор их для изготовления армированных стеклопластиков (АСП). Показаны зависимость механич. свойств АСП от типа смолы, характера армирующего материала, качества аппретуры, наносимой на стекловолокно, содержания стекла и смолы, применения инертных наполнителей, а также поведение АСП во времени: при постоянных нагрузках в течение длительного периода, при динами

нагрузках, при старении в закрытом помещении и в атмосферных условиях (АУ). Для установления влияния типа смолы на устойчивость к действию воды (питьевая вода при 100, 75, 50 и 20° и морская вода при 20°) и на старение в АУ исследовали 5 типов смол и два наполнителя. При всех испытаниях основным критерием являлось изменение прочности на изгиб. Наблюдения в течение 12 месяцев в АУ показали максимум снижения прочности АСП на 10%, с асимптотич. характером кривых. Под влиянием воды прочность снижалась на 20—30%, а затем оставалась постоянной. Полученные результаты показали, что все типы смол оказались эквивалентными при испытании в отмеченных условиях. С. Иофе

19800. **Тонкостенные трубы из стеклопластиков на основе эпоксидных смол. Понемон** (Thin-wall, epoxy-glass tubing. Ponemon Warren E.), Mod. Plastics, 1956, 34, № 3, 139—142 (англ.)

Приведены недостатки намоточных труб из фенопластов с наполнителями из бумаги или из стеклоткани по сравнению с трубами (Т) на основе эпоксидных смол (ЭС). Описан способ изготовления Т, на основе ЭС, преимущества технологии изготовления Т, свойства и применение Т (в самолетостроении, в электротехнич. пром-сти). С. Иофе

19801. **Прочность армированных эпоксидных труб при длительном действии нагрузки. Богс** (Long-term strengths of reinforced epoxy pipe. Boggs H. D.), Plastics Technol., 1956, 2, № 7, 459—462 (англ.)

Установлено, что трубы на основе эпоксидных смол (ТЭС), по сравнению с трубами на основе полиэфирных смол (ТПС), армированными тем же стекловолокном, что и ТЭС, и имеющие ровные прочности при разрыве, при длительной работе под напряжением (транспортировка воды под давлением) обладают прочностью в 2—3 раза большей, чем ТПС. Это объясняется тем, что вода проникает в стенки ТПС, ослабляя связь между смолой и волокном (в > 50% случаев разрыв проходит по шву смола — стекловолокно); в стенки ТЭС вода практически не проникает и прочность ТЭС сохраняется на высоком уровне при длительной их эксплуатации под давлением. Л. Песин

19802. **Пенопласты и их развитие. Зальцман** (Schaumkunststoffe und ihre Entwicklung. Salzmann G.), Gummi und Asbest, 1955, 8, № 10, 530, 532, 534, 536 (нем.)

Обзор патентов. Начало см. РЖХим, 1956, 79570. М. С.

19803. **Поропласты из поливинилхлорида. Арнолд** (Plastico celular de policloruro de vinilo. Arnold H. E.), Rev. plást., 1956, 7, № 39, 122—129 (исп.)

Обзор свойств и применения поропластов (П) с открытыми порами (ОП) и с закрытыми порами (ЗП), полученных в присутствии парообразователя BL_{-353} [(I) смесь 70% N,N′-диметил-N,N′динитрозотерефталамида и 30% инертного разбавителя]. Для изготовления жесткого П с ЗП (плотностью 29—51 *кг/м³*, пределом прочности при сжатии ~ 1 *кГ/см³* и модулем упругости 50 *кГ/см²*) берут (вес. ч.): поливинилхлоридной пасты (предпочтительно органозоль) 100, ацетона 35—70, Pb-стабилизатора 10, I 25—30, П с ОП получают, в частности, по рецептуре (вес. ч.): поливинилхлоридной пасты (вязкостью 200—300 *спуаз*) 100, дидецилфталата 35, эфиров жирных к-т 15, ди-2-этилгексилгексагидрофталата 35, дидециладипината 15, Ba — Cd-стабилизатора 3, эпоксидного стабилизатора 2, Ca-соли нефтяных сульфокислот 3,6 и I — 16. Вспенивание производят под атмосферным давлением в интервале т-р 60—100°, желатинизацию при 121—138°. Л. Песин

19804. **Пористые материалы на основе полиэфиров и диизоцианатов. Лосев И. П., Тужилкин И. М.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 120—122

Показана возможность получения технически ценных полиуретановых пенопластов (с временным сопротивлением сжатию до 2 *кГ/см²*, об. вес. 0,08 *г/см³*, хорошей адгезией к ряду металлов, равномерной микропористой структурой и не хрупких) свободным вспениванием без применения высоких т-р (~ 20°), давления и газообразователей, исходя из полиэфиров (на основе глицерина и адипиновой к-ты), изготовленных с избытком к-ты от 0,3 до 0,7 моля и толуилендиизоцианата. При введении пластификатора (дибутилфталат, трикрезилфосфат) снижается хрупкость материала и улучшается равномерность микропористой структуры. Добавка трикрезилфосфата (15—20%) от веса реакционной массы снижает воспламеняемость материала. Л. Песин

19805. **Метод оценки избыточного давления, развиваемого вспениваемой композицией в процессе изготовления пенопластов. Попов В. А., Королев А. Я.,** Хим. пром-сть, 1955, № 8, 461—463

Предложен компенсационный метод измерения давления *P*, развивающегося при вспенивании термореактивной композиции. Вспенивание проводят в помещаемой в термостат стеклянной градуированной ампуле, в которой создают постоянное давление сжатого газа. Это давление принимают равным *P*. После вспенивания по заданному тепловому режиму и охлаждения отсчитывают объём образовавшегося пенопласта и вычисляют его объёмный вес γ. Колебания значений γ в параллельных опытах не превышают ±5%. В композиции ФК-40 исследовалась зависимость *P* от конц-ии газообразователя С (2,9—9,1%) и от γ. *P* возрастает с увеличением С и γ; при постоянном значении γ зависимость *P* от С является прямолинейной, напр. при $\gamma = 0{,}2$, $P = 0{,}49$ (С — 1,98). Л. Песин

19806. **Новый мочевиносмоляной клей «Каурит HF» для специальных целей. Фишер** (Ein neuer Harnstoffharzleim für Spezialanwendungsgebiete Kaurit HF Plv. Fischer Friedrich), Holz (München), 1955, 9, № 1—2, 10—11 (нем.)

Фирма Ludvigshafen (на Рейне) выпускает клей «Каурит HF», представляющий собой порошкообразную самоотвердевающую мочевинную смолу. Каурит HF растворяют непосредственно перед употреблением (2 вес. ч. клея на 1 вес. ч. воды), нормальная клеящая способность сохраняется в течение 3,5—4 час. при т-ре 20° после растворения клея в воде. Клей используют при склеивании мебели, музыкальных пюпитров, футляров для радиоприемников, при декоративной оклейке и изготовлении различных фасонных деревянных изделий. Отвердевание склеиваемых швов резко ускоряется при сушке токами высокой частоты. Освещены особенности склеивания с применением прессования. М. Белецкая

19807. **Клеи в строительных конструкциях. Нараянамурти** (Glues in building construction. Narayanamurti D.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 6, 157—167 (англ.)

Обзор. Рассмотрены преимущества, которые дает применение клеев (синтетических) в строительных конструкциях; перечислены основные требования, предъявляемые к клеям, в особенности в тропич. условиях. Библ. 38 назв. С. Свердлов

19808. **Склеивание металлов. Трич** (Das Kleben von Metallen. Trietsch F. K.), Feinwerktechnik, 1957, 61, № 5, 172—175 (нем.)

Приведены общие данные по механизму процесса склеивания металлов синтетич. смолами, влиянию на склеивание металлов способа обработки поверхности

металла, формы шва и других факторов. Указаны прочностные свойства склеенных швов, их жаростойкость, электрич. свойства и стойкость против старения. М. Кристаль

19809. Клей для приклейки полистирольных пенопластов, применяемых в морском флоте. Старк, Гликман (Adhesive bonding of polystyrene foam for naval service. Stark H. J., Glickman M.), J. Amer. Soc. Naval Engrs, 1956, 68, № 4, 739—743 (англ.)

При испытании приклейки полистирольных пенопластов к древесине (сосна) и стеклопластикам, р-рами поливинилацетата (I), смесями латекса со смолами, резиновыми, резорциновыми (II), эпоксидными (III) и мочевинными (IV) клеями, а также гидравлич. цементом, цементом с асфальтовой эмульсией, спец. консервирующими и водостойкими цементами, термоклеями из низкоплавких асфальтов и линолеумными клеями, получены лучшие результаты с I, II и III клеями; IV, обеспечивая высокую прочность на срез клеевого шва, отличается неводостойкостью; линолеумный клей оказывает растворяющее действие на пенопласт; остальные клеи дали клеевой шов низкой прочности на срез. Л. Песин

19810. Современные электроизоляционные материалы из пластмасс. Сакура (プラスチックスからみた最近の電氣絶緣材料の進歩.佐倉武久),フラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 2, 1—7 (японск.)

Краткая характеристика выпускаемых в настоящее время электроизоляционных материалов на основе пластмасс. Наиболее перспективными с точки зрения теплостойкости являются кремнийорганич. и фторсодержащие смолы. Описаны физ.-мех. свойства полиэфирных, эпоксидных, полиуретановых, полистирольных и поливинилкарбазольных смол и пластмасс на их основе. В. Иоффе

19811. Применение фторсодержащих смол в качестве электроизоляционных материалов. Тоёда (弗素樹脂. 電氣絶緣材料としての. 豐田實),材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 41, 129—137 (японск.)

Приведены физ.-мех. и, в особенности, электрич. свойства политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена, которые, обладая хорошими диэлектрич. свойствами, широко применяются в электротехнич. пром-сти. В. Иоффе

19812. Политрифторхлорэтилен («Kel-F») для производства проводов и кабелей. Джупа («Kel-F» plastic for the wire and cable industry. Jupa Jules A.), Wire and Wire Prod., 1955, 30, № 7, 772—775, 814 (англ.)

Приведены хим., физ., электрич., аморфные и кристаллич. свойства политрифторхлорэтилена (I). I формуется методами, применяемыми для обычных термопластов, и сохраняет термопластичные свойства от —200° до +200°. Для прессования применяют полимеры марок 270 (мол. в. 75 000) и 300 (мол. в. 110 000), которые можно пластифицировать более низкомолекулярными I (маслами). Полимеры 270 и 300 применяют также для изоляции проводов (П) и для покрытий. Разработаны краски для окрашивания изоляции П из I в 10 различных цветов. Схемные П с изоляцией из I рекомендуют для кратковременного применения (4 часа) при т-ре от —55° до 190°, при средней продолжительности — от —40° до 150° и при длительном применении — от —40° до 135°. При шприцевании I применяют электрообогрев, мундштук и шнек шприцмашины изготовляют из нержавеющей стали. После нанесения I на П последний для охлаждения пропускают через воду. В процессе нанесения I очень важны постоянство и равномерность т-ры. Приведены типы монтажных П, выпускаемых с изоляцией из I, и рекомендации по их применению. В тех случаях, когда эластичность пластика из I недостаточна, применяют каучукоподобный I (эластомер), электрич. свойства которого близки к свойствам виниловых соединений. С. Шишкин

19813. Полиэфирные и эпоксидные смолы. Кобаяси (ポリエステルおよびエポキシ樹脂. 小林晴己),材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 41, 124—128 (японск.)

Приведены физ. и электрич. свойства полиэфирных, эпоксидных, полиуретановых, аллиловых и других смол и описаны основные методы переработки полиэфирных и эпоксидных смол в изделия, в частности заливка и герметизация изделий для электротехники. В. Иоффе

19814. Применение эпоксидных смол в электроизоляционной технике. Рудов, Жешотарский (Epoxy resins electrical applications. Rudoff H., Rzeszotarski A. J.), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 2, 31—35 (англ.)

Рассмотрены химизм образования эпоксидных смол, отверждение их кислыми щелочными агентами, а также полиэфирами и области применения. С. Шишкин

19815. Пластмассы в конструкциях. Трич (Kunstharze in der Bauelementetechnik. Trietsch F. K.), VDE-Fachber., 1956, 19, 11/165—11/168. Diskuss., 11/169—11/170 (нем.)

Описаны свойства и применение эпоксидных смол (аралдит) в электротехнике. Л. Песин

19816. Применение пластмасс при изготовлении электрохолодильников. Икэда (電氣冷藏庫とプラスチックス. 池田保), ラバーダイジエスト, Рабадайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 4, 78—82 (японск.)

Современное состояние и перспективы развития произ-ва деталей из пластмасс для электрохолодильников. Наиболее широкое применение получили полистирол, сополимеры стирола и поропласты из полистирола. В. Иоффе

19817. Зависимость каландрования от конструкции каландров. Гуч (Design for better calendering. Gooch Kendrick J.), Brit. Plast., 1957, 30, № 3, 105—108 (англ.)

Даны рекомендации по подбору каландров в зависимости от свойств перерабатываемого пластика, ширины и толщины листа, рабочих т-р, необходимой производительности и др. Л. Песин

19818. Каландрование пластмасс. Типы и размещение машин. Браун (Calandrado de plasticos tipos y disposiciones de mequinas. Brown Joseph), Plasticos, 1956, 4, № 17, 26—37 (исп.)

Приведены каландровые агрегаты для изготовления пленочных, поливинилхлоридных пластиков (в том числе весьма тонких: толщиной 0,043—0,086 мм), схемы их расположения и питания, приспособлений для регулирования толщины листа и пленки, устройства для автоматич. смазки агрегата, а также придаиной смесительной аппаратуры. Л. Песин

19819 К. Силиконы и их применение. Мак-Грегор (Les silicones et leurs emplois. Mac Gregor Rob Roy. Paris, Ed. Eyrolles, 1955, 307 p., ill., 2665 fr) (франц.)

Подробно см. РЖХим, 1957, № 21, стр. 397.

19820 П. Способ полимеризации этилена (Process for ethylene polymerization) [Esso Research & Engineering Co., formerly Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 737425, 28.09.55

Этилен полимеризуют при 100—300° и давл. 52,5—700 *атм* в присутствии инициаторов полимеризации—

мол. O_2, органич. перекисей или H_2O_2 и алифатич. спиртов, содержащих 8—18 атомов C (1-октанола, 1-деканола, 1-додеканола), или смеси спиртов, полученной при оксосинтезе из олефинов, содержащих 7 атомов C. Полимеризацию осуществляют непрерывно, полунепрерывно или периодически. Мол. вес полученного после экстрагирования метанолом, фильтрации и отгонки легких фракций полимера составляет 800—5000. Смесь полимера с 80—99,5% парафина применяют для покрытий и пропитки бумаги или ткани. Б. Киселев

19821 П. **Полимеризация этилена. Питерс, Эверинг** (Polymerization of ethylene. Peters Edwin F., Evering Bernard L.) [Standard Oil Co.]. Канадск. пат. 524064, 17.04.56

Этилен полимеризуют в жидком углеводороде при 10—150° и давл. ≥3,5 *атм* в присутствии катализатора (Me/C, где Me — Co, Ni или другие металлы этой же группы или их смеси). Катализатор отделяют от полимера с помощью р-рителя (жидкого моноциклич. ароматич. углеводорода, напр. ксилола) и выделяют твердый полиэтилен с уд. вязкостью ≥0,08 и мол. в. ≥300. Ю. Васильев

19822 П. **Способ получения формованных изделий из твердых полимеров этилена. Фоссет, Гибсон, Перрин, Пейтон, Вильямс** (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus festen Äthylenpolymeren. Fawcett Erio William, Gibson Reginald Oswald, Perrin Michael Willcox, Paton John Greves, Williams Edmond. George) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 945868, 19.07.56

Формованные изделия изготовляют методом литья под давлением из твердых полимеров этилена с мол. в. 2000—30 000, полученных по пат. ФРГ 836711. Полимер выдавливают из камеры, нагретой выше т-ры размягчения полимера (напр., выше 110°), через мундштук в форму, в размерах которой учтена последующая усадка материала; форма превышает на ~5% размеры готового изделия. М. Альбам

19823 П. **Полимеризация ненасыщенных органических соединений в суспензии. Хоэнштейн, Хейуорд, Элли** (Suspension polymerization of unsaturated organic compounds. Hohenstein Walter P., Haward Robert Nobbs, Elly Loyce) [Styrene Products Ltd.]. Канадск. пат. 511650, 5.04.55

Ненасыщенные органич. соединения, содержащие винильную группу (напр., стирол), полимеризуют в водн. суспензии в присутствии растворимого в мономере катализатора и 0,05—0,5% (от веса системы) стабилизатора — тонкодисперсного нейтр. фосфата Ca, имеющего весовое отношение CaO/P_2O_5 = 1,35. Мономер, содержащий катализатор, диспергируют в водн. среде при перемешивании в течение 10—45 мин., нагревают до т-ры, близкой к т-ре полимеризации, добавляют водн. суспензию стабилизатора вместе с ≤0,01% (или ≤0,001% от веса всей смеси) растворимого персульфата и продолжают нагревать до завершения процесса. В другом варианте вместе со стабилизатором добавляют только часть персульфата, а остальное кол-во вводят по мере течения процесса так, чтобы весь персульфат был введен к моменту завершения р-ции на 75%. С. Басс

19824 П. **Производство термопластичной смолы** (Production of thermoplastic resinous material) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 738473, 12.10.55

Мономер полимеризуют в реакторе при 85—120° до конверсии 40—60% и затем выдавливают массу в вакуумный червячный пресс с т-рой (по зонам) 110—190°. Под действием вакуума (5—100 *мм* рт. ст.) мономер испаряется и вновь попадает в полимеризатор. Продукт полимеризации непрерывно выдавливают из пресса в форме таблеток, содержащих ≥98% полимера. По указанному способу полимеризуют мономеры ф-лы $R'_nC_6H_{5-n}C(R)=CH_2$, (R — H или CH_3, R' — Cl или низший алкил, n = 0—2) или их смеси с 10—40% акрилонитрила. Инициаторами служат органич. перекиси или гидроперекиси. Б. Киселев

19825 П. **Способ получения жидких и воскообразных фторсодержащих полимеров или сополимеров. Фрей** (Verfahren zur Herstellung flüssiger, ölartiger und wachsartiger, Fluor enthaltender Polymerisate oder Mischpolymerisate. Frey Hans-Helmut) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lusius & Brüning]. Пат. ФРГ 947737, 23.08.56

Фторхлоролефины полимеризуют в газовой фазе в присутствии тетрахлорэтилена и смеси перекисей, часть которых является неактивной (напр., в присутствии перекисей алкилов, кетонов или гидроперекисей алкилов, исключая перекиси ацилов), а также в присутствии растворимых в тетрахлорэтилене восстановителей. Напр., 900 вес. ч. р-ра в тетрахлорэтилене, содержащего 50% перекиси *трет*-бутила и 5% гидроперекиси кумола (40%-ной), вводят в течение 40 час. по каплям в циркулирующий трифторхлорэтилен (скорость циркуляции 300 *л/час*). Одновременно вводят 200 вес. ч. безводн. HCOOH и смесь пропускают через реакционную трубу с т-рой 200°. При этом из газометра подают 1200 вес. ч. трифторхлорэтилена. Образовавшийся полимер в виде тумана конденсируют электростатич. способом. Получают 2115 вес. ч. желто-коричневой жидкости, из которой отгоняют с водяным паром 298 вес. ч. нерастворимого в воде в-ва (в основном тетрахлорэтилен). Из остатка после последовательной промывки водой, 5%-ным р-ром соды, 5%-ным р-ром NaOH и снова водой, отгоняют 178 вес. ч. фракции с т. кип. ≤310° и 42 вес. ч. фракции с т. кип. 100°/5 *мм*. В остатке получают 885 вес. ч. маслянистой или воскообразной массы с т. кип. 100—250°/5 *мм*, которую затем дополнительно фторируют с помощью CoF_3; получают бесцветный, лишенный запаха, химически стойкий и термостойкий полимер. М. Альбам

19826 П. **Способ получения гранулированных полимеров или сополимеров винилхлорида. Бир, Ян** (Verfahren zur Herstellung von körnigen oder perlförmigen Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids. Bier Gerhard, Jahn Alex) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 948448, 30.08.56

Полимеризацию проводят в водн. среде в присутствии растворимых в воде перекисных инициаторов (и при необходимости окислительно-восстановительных систем) и эмульгаторов (солей щел. металлов или NH_4 и алкилсульфокислот или алкилсульфамидоуксусных к-т) с прибавлением совмещающихся с эмульгатором растворимых в воде солей Ca в таких кол-вах, чтобы, с одной стороны не образовывались устойчивые дисперсии полимера, а, с другой стороны,— комки полимера; конц-ия соли Ca в водн. фазе составляет 0,06—0,13%. Напр., смесь (в вес. ч.) 2000 воды, 10 парафинсульфоната Na, 3 кристаллич. ацетата Na, 1 уксусной к-ты, 6 формальдегидсульфоксилата Na и 2 $CaCl_2$ вводят в автоклав, вытесняют воздух N_2 и добавляют 600 винилхлорида и 112 винилацетата. При 40° инициируют полимеризацию введением р-ра H_2O_2, отводя выделяющееся тепло через охлаждаемую рубашку. Получают сополимер (выход 90%) с равномерными, хорошо фильтрующимися гранулами. М. Альбам

19827 П. **Способ получения водных эмульсий поливинилхлорида** (Verfahren zur Herstellung wäßriger Emulsionen von Polyvinylchlorid) [Reinhard Staeger]. Пат. ФРГ 948016, 23.08.56

Поливинилхлорид полимеризуют под давлением в водно-щел. среде в присутствии растворимых в воде персульфатов и солей насыщ. жирных к-т (пальмитатов или стеаратов) в качестве эмульгаторов. Кол-во эмульгатора в сравнении с обычными способами может быть резко снижено (до следов). Полученные эмульсии имеют щел. р-цию и могут применяться как самостоятельно, так и для осаждения из них полимера. Полимер имеет повышенную термостойкость и может использоваться без добавок обычных стабилизаторов. Напр., 200 *кг* воды, содержащей 0,06% стеарата K, 0,7% $K_2S_2O_8$, 0,06% SiO_2 и 0,02% NaOH (в виде Na_2SiO_3), перемешивают 2 часа в алюминиевом реакторе емк. 500 *л* при 45—48° и давл. 7 *кг/см*², после чего остаток непрореагировавшего мономера удаляют с помощью вакуума, продуванием N_2 или водяного пара. Выход полимера 94%. При осаждении 1%-ным р-ром $MgSO_4$ получают белый тонкодисперсный полимер. М. Альбам

19828 П. Получение диспергируемых в воде смол из поливинилхлорида (Résines de chlorure de polyvinyle dispersables dans l'eau et procédé pour leur fabrication) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St. Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1102099, 17.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 516 (франц.)]

К водн. дисперсии поливинилхлорида добавляют кислую соль субериновой к-ты и щел. металла или NH_4 и высушивают дисперсию. Ю. Васильев

19829 П. Способ получения сополимеров. Йост, Шмидт (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten. Jost Konrad, Schmidt Wolfgang) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 947205, 9.08.56

Сополимеризуют 70—95 ч. акрилонитрила, 3—15 ч. ненасыщ. амида, не содержащего заместителей основного характера, и 1—15 ч. ненасыщ. кетона. Напр., в автоклав с мешалкой в отсутствие O_2 вводят при перемешивании последовательно (в ч.): 40 000 дистил. воды, 12 $NaHSO_3$, 40 Na_2HPO_4, 10 NaH_2PO_4 и 100 $K_2S_2O_8$, р-р нагревают до 60° и добавляют 1000 р-ра, состоящего из 4500 акрилонитрила, 85 триэтаноламина, 250 винилметилкетона и 250 акриламида. Через 3 мин. начинают вводить остаток этого р-ра при 60° с такой скоростью, чтобы конц-ия акрилонитрила в смеси все время равнялась его начальной конц-ии (в течение ~70 мин.), после чего прерывают р-цию прибавлением 50 ч. $NaHSO_3$. Полимер отделяют от воды, промывают, сушат и используют для произ-ва прочного на истирание волокна и пленок, хорошо окрашивающихся красителями. М. Альбам

19830 П. Способ получения смеси сополимеров. Басдекис (Method of preparing blended copolymers. Basdekis Costas H.) [Chemstrand Corp.]. Канад. пат. 518727, 22.11.55

Водную дисперсию полимера, содержащего ⩾ 90% связанного акрилонитрила, смешивают с водн. эмульсией сополимера, содержащего в связанном виде ⩾15% *трет*-аминов, имеющих двойную связь между атомами C (напр., с эмульсией сополимера 30—80% акрилонитрила и 20—70% *трет*-аминов). Осадок полимеров отделяют от жидкой фазы. Исходная эмульсия содержит стабилизатор анионного типа. Дисперсию получают при полимеризации в водн. среде при pH < 7 в присутствии значительного кол-ва соли щел. металла и перекисной к-ты для регулирования кислотности дисперсии. Б. Киселев

19831 П. Способ получения азотсодержащих высокополимеров (Verfahren zur Herstellung von hochpolymeren stickstoffhaltigen Verbindungen) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 947338, 16.08.56

Полимеризующиеся амиды к-т до или в процессе полимеризации обрабатывают CH_2O или аналогично реагирующими в-вами, также в присутствии соединений, способных реагировать с CH_2O, или продуктов их конденсации с CH_2O, после чего реакционную смесь нагревают по пат. ФРГ 733317. Аналогично можно обрабатывать смеси амидов к-т с другими соединениями, полимеризующимися в одинаковых условиях, или их сополимеры. Полимеризацию проводят в присутствии перекисных инициаторов. Продукты применяют для получения покрытий, пленок, формованных изделий, водостойких пропиток или аппретур для тканей и бумаги. Напр. 71 вес. ч. амида акриловой к-ты растворяют в 210 вес. ч. 16,5%-ного р-ра CH_2O, устанавливают pH 9 (добавлением NaOH или K_2CO_3) и кипятят 30 мин. К полученному р-ру оксиметиламида акриловой к-ты добавляют 70 вес. ч. воды и 0,35 вес. ч. $K_2S_2O_8$, устанавливают pH 7 и нагревают при перемешивании до 70°. Получают высоковязкий р-р полимера, из которого отливают пленки; после прессования при 180° пленки полностью теряют растворимость в воде. М. Альбам

19832 П. Синтетические смолы (Compositions de résines synthétiques) [The Distillers Co. Ltd]. Франц. пат. 1108078, 9.01.56

Хорошо окрашивающиеся сополимеры акрилонитрила (I) получают сополимеризацией I с алкиловыми (⩽6 атомов C в алкильной группе), ариловыми, аралкиловыми или глицидными эфирами *м*-изопропенилфенола (II) или со сложными эфирами II с карбоновыми к-тами, также в присутствии других мономеров. Молекулярное соотношение I и эфира II в полимеризации должно быть ⩾1 : 1, а для получения полимеров с высокой т-рой размягчения должно быть > 9 : 1. Эфирные группы в сополимерах можно гидролизовать, превращая их в свободные фенольные OH-группы; гидролизованные сополимеры можно обрабатывать солями диазония с образованием окрашенных продуктов, в которых хромофорные группы связаны химически с молекулой сополимера. Напр., сополимер I и эфир II и CH_3COOH получают нагреванием смеси мономеров в C_6H_6 при 50° в присутствии 1 вес.% азо-*бис*-изобутиронитрила. Я. Кантор

19833 П. Способ гидролиза полимеров и их применение для кондиционирования почвы. Рингуолд, Маури (Perfectionnements relatifs à un procédé d'hydrolyse de polymères de substances monomères, aux polymères hydrolysés et à des agents de conditionnements du sol constitués par lesdits polymères ou les contenant. Ringwald Eugène L., Mowry David T.) [Monsanto Chemical Co]. Франц. пат. 1056400, 26.02.54; Австр. пат. 181084, 10.02.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7798 (нем.)]

Полиакрилонитрил или полиметакрилонитрил суспензируют в смеси 5—50 вес.% воды и 50—95 вес.% спирта ф-лы $HOC_nH_{2n}(OC_mH_{2m})H_x$ (m и n — целые числа от 1 до 4, x — целое число от 0 до 3) и обрабатывают гидроокисью щел. металла (60—170% от полимера) при т-ре > 40°. В качестве среды применяют этанол, метанол, *н*-пропиловый или изопропиловый спирты. Напр., смесь (в вес. ч.) 88 NaOH, 88 воды, 204 спирта и 106 полиакрилонитрила кипятят 7—8 час,. фильтруют, промывают и высушивают. Р. Франкфурт

19834 П. Способ получения сополимеров винилиденцианида. Карлсон (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten auf Grundlage von Vinylidencyanid. Carlson Earl John) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. ФРГ 948642, 6.09.56

Винилиденцианид полимеризуют при 20—100° в смеси с ненасыщ. алифатич. карбоновой к-той, содержащей хотя бы одну активную двойную связь, напр.,

в смеси с акриловой, метакриловой или сорбиновой к-тами в присутствии перекисей (напр., перекиси *o,o'*-дихлорбензоила) и при необходимости — ароматич. р-рителя (бензола). Сополимеры применяют для получения волокна или пленок. Напр., смесь (в *г*) 7,17 винилиденцианида, 2,83 акриловой к-ты, 0,015 перекиси *o,o'*-дихлорбензоила и 20 *мл* бензола нагревают 32 часа в закрытом сосуде под N_2 при 50°; получают твердый полимер. М. Альбам

19835 П. Продукты полимеризации (Produits de polymérisation) [The Distillers Co. Ltd]. Франц. пат. 1111248, 23.02.56

Димер *м*-изопропенилфенола получают нагреванием мономера или *м*-оксифенилдиметилкарбинола при т-ре ⩽130°, в среде органич. р-рителя (ксилол, трихлорбензол, метилизобутилкетон или диизопропиловый эфир) в присутствии кислого катализатора (H_2SO_4, $C_6H_5SO_3H$, хлоруксусной к-ты, PCl_3, $AlCl_3$) или обработанных к-той алюмосиликатов. Димер выделяют из реакционной смеси экстрагированием р-рителем или (лучше) перегонкой под пониженным давлением после удаления катализатора (нейтр-цией или фильтрацией) и отгонки низкокипящих р-рителей, с последующим экстрагированием его из дистиллята с помощью C_6H_6 или $CHCl_3$, с которыми он образует кристаллич. продукты присоединения. Димер используют для получения эпоксидных и новолачных смол. Напр., р-р 20 вес. ч. *м*-изопропенилфенола в 50 объемн. ч. толуола, содержащего ~ 0,2 вес. ч. H_2SO_4, кипятят 1 час. при ~110°, нейтрализуют большим избытком MgO, фильтруют, фильтрат концентрируют и охлаждают; выделяется 6 вес. ч. кристаллич. димера. Маточный р-р обрабатывают свежим кол-вом H_2SO_4, кипятят, как указано выше, и получают еще 1 вес. ч. кристаллич. димера. После удаления р-рителя получают буро-желтую смолу, затвердевающую при ~20°. Смесь из 36 вес. ч. димера, 9,5 вес. ч. NaOH, 15,4 вес. ч. эпихлоргидрина и 95 объемн. ч. дистил. воды кипятят 2,5 часа, сливают водн. слой, смолу кипятят с водой (5 раз по 100 объемн. ч.) до полной отмывки, затем медленно нагревают до 100° и высушивают. Получают 35,1 вес. ч. смолы. Я. Кантор

19836 П. Способ получения продукта этерификации простого полиглицидного эфира. Видмер, Цуппингер (Verfahren zur Herstellung eines Veräherungsproduktes eines Polyglycidyl äthers. Widmer Gustav, Zuppinger Paul) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 948358, 30.08.56

Простой полиглицидный эфир (I) полиоксисоединения, не содержащего кроме 2 OH-групп других способных к р-ции с эпоксидными группами заместителей, обрабатывают при нагревании и в присутствии катализатора одноатомным спиртом, содержащим >10 атомов C (напр., ненасыщ. спиртом или смесью ненасыщ. спиртов, полученной при восстановлении масел), причем на 1 *г-экв* эпоксидных групп (ЭГ) берут ⩾1 моля спирта. В качестве I применяют продукты р-ции 1 моля 4,4'-диоксидифенилдиметилметана с ⩾1,2 моля эпихлоргидрина в щел. среде. Напр., 1 моль диоксидифенилдиметилметана обрабатывают 6 молями эпихлоргидрина в присутствии водн. р-ра NaOH (2 моля), продукт промывают и высушивают; получают полимер средней вязкости, содержащий в 1 *кг* ~4,7 *г-экв* ЭГ, ~ 10,7 *г-экв* групп, способных к этерификации, и ~1,3 *г-экв* OH-групп. 554 ч. смеси спиртов, с йодным числом 166, полученных восстановлением льняного масла, смешивают с 0,424 ч. BF_3, растворенного в анизоле, нагревают до 70° и добавляют в течение 1,5—2 час. по каплям при интенсивном перемешивании р-р 424 ч. вышеописанного полимера в 420 ч. диоксана. Затем диоксан отгоняют под вакуумом и получают почти бесцветный продукт, не содержащий ЭГ, с йодным числом 100 и имеющий ~2,7 *г-экв* OH-групп в 1 *кг*. К 720 ч. этого продукта добавляют 3 ч. ~60%-ного водн. р-ра фосфорноватистой к-ты и нагревают на масляной бане (при ~ 310°) в течение 5,5 час. при 170—250 *мм* рт. ст. в атмосфере CO_2 или N_2; получают высоковязкую коричневую смолу. Продукты применяют для получения лаков, клеев и литых изделий. М. Альбам

19837 П. Способ получения электроизоляционного материала (Verfahren zur Herstellung von Isolatoren für elektrische Apparate und Leitungen) [Maschinenfabrik Oerlikon]. Швейц. пат. 292210, 16.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7749 (нем.)]

Для получения электроизоляционного материала используют жидкие смолы, которые полимеризуются под действием катализаторов при нагревании без выделения летучих в-в при обычном давлении с образованием неразмягчающихся полимеров. Напр., производные окиси этилена, содержащие 2 эпоксидных группы, полимеризуют в присутствии ангидридов двуосновных органич. к-т. Р. Франкфурт

19838 П. Глицидные эфиры — производные продуктов конденсации фенолов (Glysidyl ethers derived from phenolic condensation products) [British Resin Products, Ltd]. Англ. пат. 726830, 23.03.55

Одноатомные насыщ. фенолы конденсируют в присутствии H_2SO_4, BF_3 или других подобных катализаторов с одноатомными фенолами, замещ. в ядре ненасыщ. углеводородными радикалами, содержащими 14—22 атома C (напр., с маслом из шелухи анакарда и его составляющими), и обрабатывают продукты конденсации в щел. среде эпихлоргидрином. Глицидный эфир растворим в терпенах и ароматич. углеводородах и отверждается действием обычных отвердителей. Продукт можно модифицировать обработкой при 230—290° жирными к-тами масел или смоляными к-тами. Б. Киселев

19839 П. Получение линейных полиэфиров. Хэм (Procédé de fabrication de poly-esters lineaires. Ham George E., Jr) [The Chemstrand Corp.]. Франц. пат. 1099654, 8.09.55 [Chemie et industrie, 1956, 76, № 3, 520 (франц.)]

Нагревают смесь дикарбоновой к-ты и этилен-, пропилен- или бутиленкарбоната или этиленсульфита до образования полимера. Ю. Васильев

19840 П. Линейные полиэфиры (Linear polyesters) [Rayonier, Inc.]. Англ. пат. 734800, 10.08.55

6- или 7-оксиметил-1,4-бензодиоксан конденсируют при 200—300° в инертной атмосфере или под вакуумом. Смесь изомеров исходных в-в получают взаимодействием 3,4-диоксибензойной к-ты с эпихлоргидрином. Полиэфиры используют для произ-ва волокна, пленки и формованных изделий. Смесь изомеров конденсируют при 270°/0,2 *мм* в течение 17 час. Полученный полиэфир растворим в *o*- или *м*-крезоле, диметилформамиде или смеси фенола и тетрабромэтана в соотношении 1 : 3. Б. Киселев

19841 П. Получение синтетических смол (Procédé pour préparer des matières artificielles) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1111187, 23.02.56

Смолы с хорошей адгезией к стеклу и устойчивые к действию т-ры получают р-цией ненасыщ. циклич. ацеталей (напр., диаллилиденпентаэритрита) с ненасыщ. соединениями, содержащими одну или несколько OH-групп (напр., с ненасыщ. многоосновными к-тами или этерифицированными ненасыщ. к-тами с концевыми COOH- или OH-группами). Р-цию проводят в отсутствие р-рителя, при 20—150°, при необходимости добавляя небольшое кол-во сильной к-ты. Продукты р-ции затем смешивают с виниловыми производными и полимеризуют обычным способом. Циклич.

ацетали, которые получают ацеталированием пентаэритрита акролеином или другими альдегидами, способны образовывать полимеры линейной или разветвленной структуры. Ацетали могут также содержать свободные ОН-группы; в этом случае их предварительно обрабатывают ангидридом дикарбоновой к-ты или изоцианатами. Можно также проводить гомополиконденсацию циклич. ненасыщ. ацеталей, содержащих ОН-группы, и полимеризовать продукты р-ции вместе с виниловыми соединениями. Напр., 212 *г* диаллилиденпентаэритрита сплавляют со 116 *г* малеиновой к-ты, расплавленную массу выдерживают 1 час. при 100°. В зависимости от продолжительности нагревания получают более или менее вязкий светло-желтый продукт, к которому добавляют 328 *г* триаллилцианурата (или 132 *г* стирола). Для отверждения вводят р-р 1,3 *г* толуолсульфокислоты в 1,3 *г* CH_3OH и 10 *г* перекиси бензоила и перемешивают 5 мин. при 50° Для полной полимеризации массу нагревают 3 часа при 60—80° и 6 час. при 110°.
Ю. Васильев

19842 П. Сополимеры (Nouvelles compositions copolymérisables) [Société des usines chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1109227, 24.01.56.

Ненасыщенные полиэфиры, сополимеризующиеся со стиролом, получают этерификацией насыщ. диолов (1,2-пропандиола) смесью ненасыщ. α,β-дикарбоновой (фумаровой или малеиновой) к-ты и *о*-карбоксифенилпропионовой к-ты (I). Напр., 116 ч. фумаровой к-ты, 167 ч. I и 156 ч. 1,2-пропандиола нагревают на масляной бане в токе CO_2 до 205° в течение 7 час., выдерживают при этой т-ре еще 7 час., добавляют 0,16 ч. гидрохинона, охлаждают до 100°, вводят 164 ч. стирола и получают р-р с вязкостью 4 *пуаз* при 25° и кислотным числом 39, который стоек при $\sim$ 20° в течение нескольких месяцев и в течение 200 час. при 80°. При нагревании р-ра с 2% инициатора (60%-ный р-р перекиси метилэтилкетона в метилфталате) и 0,2% каприлата Co (в виде 6%-ного по Co р-ра в углеводороде) в течение 24 час. при 35° и 4 час. при 80° образуется слабоокрашенная нерастворимая в обычных р-рителях неплавкая твердая смола с сопротивлением изгибу 1190 *кГ/см*^{2}.
Я. Кантор

19843 П. Самозатухающие полиэфирные смолы для литья. Новак (Selbstverlöschende Polyestergießharzmasse. Nowak Paul) [LICENTIA Patent-Verwaltungs G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948192, 30.08.56

Масса для литья содержит полиэфирную смолу (малеинатную или аллиловую), полимеризующийся мономер и до 25% фтор- или фторхлорэтиленового полимера, не растворяющегося и не набухающего в смоле, напр., политетрафторэтилена и (или) политрифторхлорэтилена, в виде тонкой дисперсии в смоле. По крайней мере один из компонентов литьевой массы (напр., полиэфирная смола) содержит хлорированные производные, снижающие горючесть. Массы применяют для антикоррозийной и изоляционной защиты электрич. аппаратов. Напр., самозатухающая масса для литья состоит из смеси (в ч.): 68 хлорированной твердой полиэфирной смолы, содержащей в своем составе гексахлорметилентетрагидрофталевую к-ту, с добавкой полимеризующегося мономера, 20 эластичной полиэфирной (малеинатной) смолы, 7 порошкообразного политрифторхлорэтилена, $3Sb_2O_3$, 2 органич. пигмента.
М. Альбам

19844 П. Флуоресцирующие составы. Сунцер, Сунцер (Fluorescent composition. Switzer R. C., Switzer J. L.) Англ. пат. 733856, 20.07.55

В водно-щел. р-ре алкидной смолы растворяют или диспергируют флуоресцирующий краситель и осаждают окрашенную смолу подходящим осадителем. Алкидную смолу получают нагреванием 4 молей глицерина и 6 молей фталевого ангидрида при 170° до достижения кислотного числа в пределах 120—140. Флуоресцирующее в-во можно также диспергировать в мочевино- или меламиноформальдегидной смоле или в полиакрилатах.
Б. Киселев

19845 П. Абразивы (Coated abrasives) [Norton Co.]. Англ. пат. 738232, 12.10.55

Связующее для произ-ва абразивных листовых материалов содержит $\geqslant$ 20% эфиров к-т высыхающих или полувысыхающих масел (тунгового, льняного, соевого) и ОН-содержащих эпоксидных смол из *бис*-(4-оксифенил)-алканов и эпихлоргидрина. Напр., 35—65 ч. к-т этерифицируют 65—35 ч. эпоксидной смолы, в которой мол. соотношение эпихлоргидрина к *бис*-(4-оксифенил)-алкану составляет 2—1,095 к 1. Эфиры получают при нагревании смолы (т. пл. 131°) с дегидрированным касторовым или льняным маслом в атмосфере N_2; продукт затем разбавляют уайт-спиритом. Эфиры можно также смешивать с 0—75% (лучше $\leqslant$50%) алкидной смолы, полученной, напр., при взаимодействии льняного или тунгового масла, пентаэритрита, фталевого ангидрида и маслорастворимых *п*-фенилфенолформальдегидных смол.
Б. Киселев

19846 П. Литьевые и формующиеся смеси. Коес (Casting and moldable mixture. Coes Loring) [Norton Co.]. Канад. пат. 519492, 13.12.55

Нагревают смесь диформаля пентаэритрита, ангидрида дикарбоновой к-ты и фенола, имеющего не менее двух реакционных точек в орто- или пара-положении к ОН-группе, в присутствии кислого катализатора. Соотношение компонентов таково, что при р-ции образуется смесь термореактивной фенолформальдегидной смолы и термореактивной алкидной смолы, без избытка CH_2O. Исходными в-вами служат, напр., фенол или крезол и малеиновый ангидрид.
Б. Киселев

19847 П. Эластичные облицовочные материалы и способ их изготовления (Resilient tile and method of making same) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 738794, 19.10.55

Композиция для изготовления эластичных материалов состоит из 70—80% наполнителя (в составе которого находится 30—55% порошкообразного и 25—50% волокнистого наполнителя), 20—30% связующего, содержащего 15—23% фенолформальдегидной смолы, модифицированной канифолью, и 4—9% пластификатора. Смолу получают р-цией фенола, крезола или *бис*-фенола, формальдегида и канифоли с последующей этерификацией многоатомным спиртом (гликолем, глицерином или пентаэритритом) также в присутствии дикарбоновых к-т, напр., малеинового ангидрида. В качестве пластификаторов используют бутилбензилфталат, смесь *о*- и *п*-толуолсульфамидов или фталилгликолят. Наполнителями служат тальк, асбест, молотый известняк, сажа, окись железа или охра. Напр., наполнитель и связующее смешивают при т-ре $<$ 157°, вальцуют на холодных вальцах при 80—85° и затем на горячих вальцах при 160—170°. Заготовку пропускают через каландры, передний валок которых нагрет до 40—47°, а задний до 30—35°, полученный лист режут на плитки.
Б. Киселев

19848 П. Отверждение смол (Curing of resins and resinous materials) [National Research development Corp.]. Англ. пат. 737374, 28.09.55

Волокнистые материалы, пропитанные фенольной смолой, отверждают пропусканием через них переменного тока низкой частоты, накладывая электроды на материал. Сила тока вначале не велика, но быстро возрастает при нагревании материала и падает по окончании процесса отверждения. Предварительное нагревание материала до 80—140° способствует про-

хождению тока и позволяет сократить время отверждения и снизить расход электрич. энергии. Способ применяют для произ-ва слоистых асбестовых материалов, при непрерывном произ-ве листовых пропитанных материалов, при изготовлении стержней и труб. Б. Киселев

19849 П. **Способ получения термореактивных аминопластов.** Д'Алельо (Verfahren zur Herstellung von in der Wärme selbsthärtenden Aminoplasten. D'Alelio Gaetano Francis) [Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft]. Пат. ФРГ 946086, 26.07.56

Мочевину (тиомочевину или замещ. мочевину) конденсируют с альдегидом (CH_2O) в присутствии галоидированных ацилированных производных мочевины или амидов, напр. монохлорацетилмочевины или монохлорацетамида. Смесь (в вес. ч.) 60 мочевины, 7,6 28%-ного водн. р-ра NH_3, 161 37%-ного водн. р-ра CH_2O, 0,04 NaOH (в 1 ч. H_2O) и 1,0 монохлорацетилмочевины кипятят в течение 5—30 мин. Образующаяся смола быстро полимеризуется на плитке при 160°. Сироп смешивают с целлюлозой и небольшим кол-вом стеарата Zn; после сушки в течение нескольких часов при 50° получают хорошо прессующуюся массу. М. Альбам

19850 П. **Способ получения продуктов поликонденсации.** Кримм, Хаман (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Krimm Heinrich, Hamann Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 947204, 9.08.56

Циклоалифатические моноуретаны обрабатывают мочевиной и формальдегидом при повышенных т-рах в присутствии конденсирующих агентов, напр., органич. к-т. Можно также сначала конденсировать циклоалифатич. моноуретан с CH_2O, а затем постепенно вводить в р-цию мочевину. Получаемые смолы имеют высокую твердость и хорошую растворимость в органич. р-рителях. Напр., 1000 *г* циклогексилового эфира карбаминовой к-ты, 480 *г* 30%-ного р-ра CH_2O и 40 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до кипения, после чего по каплям в течение 2 час. добавляют фильтрованный р-р 240 *г* мочевины в 300 *мл* воды, кипятят еще 8—12 час., верхний водн. слой сливают и смолу промывают теплой водой, которую испаряют в вакууме; далее смолу нагревают под вакуумом 4 часа при 160—180°. Получают бесцветный полимер с т. размягч. 98—100°, растворимый в спирте, бензоле, толуоле, ацетоне. М. Альбам

19851 П. **Способ поликонденсации метилен-, алкилиден- и аралкилиден-*бис*-галогенкарбонамидов.** Лоц (Verfahren zur Polykondensation von Methylen-, Alkyliden- und Aralkyliden-bis-halogencarbonsäureamiden. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 937731, 12. 01.56

Доп. к пат. ФРГ 935331 (РЖХим, 1956, 59743). Метилен-, алкилиден- или аралкилиден-*бис*-галогенкарбонамиды конденсируют по пат. ФРГ 935331 с эквимолекулярным кол-вом жидкого аммиака в присутствии азотсодержащих катализаторов, напр. пиридина при ~20°. Г. Бабкин

19852 П. **Получение смешанных полиэфирамидов.** Друитт, Хардинг (Production of polyester-amides. Drewitt James G. N., Harding Gordon F.) [Camille Dreyfus]. Канадск. пат. 512812, 10.05.55

Способ отличается тем, что в качестве дифункциональных компонентов применяют ароматич. первичные диамины, ацетильные производные которых имеют т. пл.$\geqslant$230°, дикарбоновые к-ты, диметиловые эфиры которых имеют т. пл.$\geqslant$110°, и гликоли. Кол-во диамина составляет 5—50 мол. %. Сначала проводят конденсацию более низкоплавких компонентов (гликоля и дикарбоновой к-ты), затем к жидкому конденсату прибавляют диамин (бензидин) и продолжают конденсацию так, чтобы смесь оставалась гомогенной, а бензидин и гликоль реагировали в кол-ве, эквивалентном дикарбоновой к-те. С. Сосин

19853 П. **Приготовление чистых продуктов поликонденсации 11-аминоундекановой к-ты** (Procédé de préparation de produits de polymérisation purs de l'acide 11-aminoundécanoique [Perfogit S. P. A.]. Франц. пат. 1100578, 21.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 520 (франц.)]

Нагревают аминоундекановую к-ту с водой до т-ры > 180°, удаляют воду и полученные форполимеры очищают дополнительной обработкой водой. Ю. Васильев

19854 П. **Способ увеличения коэффициента трения у изделий из смол на основе линейных, чисто алифатических полиэфируретанов.** Штегеман, Рёйтер (Verfahren zur Erhöhung des Reibungskoeffizienten bei Gegenständen aus Polyurethan-Kunststoffen aus linearen, rein aliphatischen Polyestern. Stegemann Walter, Reuter Gottfried). [Phoenix Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 950602, 11.10.56

Поверхность изделий обрабатывают к-тами, напр. 2 н. H_2SO_4 при 30°, или разб. щелочами. Напр. приводной барабан транспортерной ленты, покрытый слоем полиуретановой смолы, смачивают на 10 мин. 2 н. H_2SO_4, после чего к-ту смывают водой. После указанной обработки коэф. трения влажного материала сильно возрастает. М. Альбам

19855 П. **Способ получения формованных изделий из пленок, изготовленных из эфиров целлюлозы.** Штрасбергер, Хейн (Verfahren zur Herstellung geformter Gegenstände aus Celluloseesterfolien. Straasberger Lothar, Heyn Otto) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 915502, 22.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7801 (нем.)]

Несколько пленок из триацетата целлюлозы, содержащих, в случае необходимости, органич. или неорганич. наполнители, после набухания в р-рителях складывают в пакет и прессуют при нагревании. Пленки предварительно можно подсушивать. Оставшиеся в изделии р-рители или агенты набухания удаляют при 120°. Р. Франкфурт

19856 П. **Твердые полимеры** (Solid polymer compositions) [Olin-Mathieson Chemical Corp., Mathieson Chemical corp.]. Англ. пат. 734370, 27.07.55

Пластическая композиция состоит из этилцеллюлозы (имеющей 44—49% OC_2H_5-групп) и содержит от 1% до максимально допустимого кол-ва гексахлорциклогексана, который служит пластификатором и снижает горючесть композиции. Для пластификации используют смесь α- и β-изомеров, остающуюся после выделения активного по инсектицидному действию γ-изомера. Для очистки и дезодорации пластификатор подвергают экстракции р-рителем или фракционной кристаллизации. Напр., 90 вес. ч. этилцеллюлозы (45% OC_2H_5-групп) и 10 вес. ч. измельченного гексахлорциклогексана смешивают и прессуют между листами целлофана при 176° и давл. 245 *кГ/см²* в течение 15 сек. Получают прозрачный материал. Б. Киселев

19857 П. **Способ получения прочных эластичных материалов на основе битумов** (Verfahren zur Herstellung reißfester, elastischer Massen auf bituminöser Basis) [Chemieprodukte G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948193, 30.08.56

Окисленные битумы смешивают при т-ре < 50° с пластификаторами и диизоцианатами до получения однородной массы, которую желатинируют при 110—160° и затем формуют. До формования или до жела-

тинизации к массе добавляют поливинилхлорид, полиакрилаты, тиопласты, НК, СК, полиорганосилоксаны, а также масляный альдегид. Получают прочные эластичные материалы, применяемые для уплотнителей, антикоррозийных покрытий, упаковочных пленок или формованных изделий. Напр., 50 вес. ч. каменноугольного дегтя окисляют в присутствии 5 вес. ч. Pb_3O_4 и 1 вес. ч. Si-пыли, охлаждают при перемешивании до ~20° и смешивают с 25 вес. ч. гексаметилен-1,6-диизоцианата, 5 вес. ч. тиопласта и 5 вес. ч. бутилоктиладипината; смесь желатинируют 2 часа при 140° и после вальцевания формуют в прессе или на каландрах. М. Альбам

19858 П. Способ получения N,N-*бис*-(2-цианэтил)-моноамидов-моноэфиров дикарбоновых кислот. Линн (Verfahren zur Herstellung von N,N-bis-(2 - cyanäthyl) - dicarbonsäuremonoestermonoamiden. Lynn John Wendell) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. ФРГ 946144, 26.07.56

Способ получения N,N-*бис*-(2-цианэтил)-моноамидов-моноэфиров дикарбоновых к-т ф-лы R′O—CO—R—CO—N$(CH_2CH_2CN)_2$, где R — 2-валентный алифатич. радикал, тетрагидрофениленовый или эндометилентетрагидрофениленовый радикал, а R′ — алифатич. радикал с 1—8 атомами C, отличается тем, что циклич. ангидриды дикарбоновых к-т ф-лы $R(CO)_2O$ обрабатывают *бис*-(2-цианэтил)-амином путем медленного добавления последнего к р-ру ангидрида в бензоле при 50—80° с последующим кипячением, после чего этерефицируют продукт р-ции алифатич. спиртом с 1—8 атомами C; из ангидридов указанной общей ф-лы наиболее пригодны ангидриды 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой и 3,6-эндометилен-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой к-т. Могут быть использованы также любые ангидриды дикарбоновых к-т, напр. янтарный, глутаровый, адипиновый и малеиновый; из спиртов указаны метиловый, этиловый, изопропиловый, бутиловый, 2-этилгексиловый, аллиловый, и диэтиленгликоль. Напр., кипятят суспензию янтарного ангидрида в бензоле и медленно добавляют *бис*-(2-цианэтил)амин. Смесь нагревают 1 час, охлаждают, отделяют кристаллич. продукт и перекристаллизовывают из этанола. N,N-*бис*-(2-цианэтил)моноамид янтарной к-ты получают с выходом 92,6% в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 118—119°. Смесь этого продукта (1 моль) с метанолом (3 моля), H_2SO_4 (3 *г*) и дихлорэтаном (300 *мл*) кипятят 21 час, отделяют дихлорэтановый слой, промывают р-ром соды и отгоняют р-ритель. В остатке с выходом 60% получают метил-N,N-*бис*-(2-цианэтил)сукцинмоноамид, $n^{20}D$ 1,4832. Аналогичным путем с выходами 25—99% получены другие эфиры N,N-*бис*-(2-цианэтил) сукцинмоноамида: этиловый, $n^{20}D$ 1,4788; изопропиловый, $n^{20}D$ 1,4747, при долгом стоянии дает кристаллы, т. пл. 45—47°; 2-этилбутиловый, $n^{20}D$ 1,4763; 2-этилгексиловый, $n^{20}D$ 1,4736; диэтиленгликолевый; бутиловый $n^{20}D$ 1,4767; аллиловый, $n^{20}D$ 1,4893. Сходным образом получены также N,N-*бис*-(2-цианэтил)моноамид глутаровой к-ты, бесцветные кристаллы, т. пл. 85—88°, и бутиловый эфир, $n^{20}D$ 1,4700; этил-N,N-*бис*-(2-цианэтил)фумармоноамид, бесцветные кристаллы, т. пл. 68—69°; N,N-*бис*-(2-цианэтил)моноамид 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой к-ты, бесцветные кристаллы, т. пл. 130—133°, и бутиловый эфир; N,N-*бис*-(2-цианэтил) моноамид, 3,6-эндометилен-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой к-ты, бесцветные кристаллы, т. пл. 133—135°, и 2-этилбутиловый эфир. Описанные эфиры предложены в качестве пластификаторов для полимеров и сополимеров винилхлорида. В. Пахомов

19859 П. Новые пластификаторы сложноэфирного типа (Nouveaux esters à propriétés plastifiantes) [Consortium de produits chimiques et de synthèse]. Франц. пат. 1109288, 24.01.56

Пластификаторы представляют собой смешанные фталаты ф-лы $C_6H_4(COOCH_2R)(COOR')$, где R—H или алкил и R′—$CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ или —$CH[CH_2CH(CH_3)_2]_2$. Их получают последовательной этерификацией 1 моля фталевого ангидрида (I) 1 молем метилизобутилкарбинола (II) или диизобутилкарбинола (III) и 1 молем первичного спирта [*н*-C_4H_9OH (IV), *н*-$C_7H_{15}OH$ (V) *н*- и *изо*-$C_8H_{17}OH$ (VI) *изо*-$C_9H_{19}OH$ (VII), *н*-$C_{10}H_{21}OH$, 2-этил- или 3,5,5-триметилгексанола]. Р-цию проводят в присутствии р-рителя, образующего азеотроп с выделяющейся водой, и, при необходимости, в присутствии катализатора — минер. или сильной органич. к-ты. Так, 1 моль I нагревают 1 час при 120° с 1 молем II в присутствии двойного кол-ва толуола, после чего добавляют 1 моль 3,5,5-триметилгексанола и 1% H_2SO_4 от веса I и продолжают нагревать (3 часа) при 120—122°, отгоняя воду в виде азеотропа с толуолом (который через декантатор возвращают в реактор), до снижения кислотного числа смеси до 3,7. После отгонки толуола, полученный метилизобутилкарбинил-3,5,5-триметилгексилфталат промывают щел. водой и декантируют; выход 96%, т. кип. 210°/6 *мм*, d^{20} 0,932, число омыления 298. Аналогично получают другие эфиры (приведены: спирты, использованные в этерификации, т. кип. эфира при 6 *мм* рт. ст., d^{20} и вязкость при 20° в *спуазах*): **II** и **IV**, 184, 1,020, 32,5; **II** и **V** 193, 0,992, 40,5; **II** и **VI**, 200, 0,992 56; **II** и **VII** 202, 0,986, 64; **III** и **IV**, 190—195, 0,996, 54; **III** и **V** 220—225°/5 *мм*, 0,974, 68. Композиция, содержащая 64 ч., поливинилхлорида, 32 ч. метилизобутилкарбинилизононилфталата, 1 ч. стеарата Pb и 4 ч. силиката Pb имеет прочность на разрыв 231 *кГ/см²* при 20°, удлинение 350% и т-ру хрупкости —27°. Я. Кантор

19860 П. Окрашивание виниловых полимеров (Process for colouring vinyl polymers) [Farbwerke Heochst A.-G. Vorm, Meister, Lusius, & Brüning]. Англ. пат. 728601, 20.04.55

Композиции, содержащие виниловый полимер, окрашивают нерастворимым в воде моноазокрасителем ф-лы (I)

В ф-ле X — алкил, алкоксигруппа или атом галогена, Y = H или атом галогена, $Z_1 = OCH_3$ и из двух заместителей Z_2 и Z_3 один — OCH_3, а второй — CH_3, OCH_3 или атом галогена. Композиция может содержать воду, органич. р-рители, пластификаторы и наполнители (TiO_2, каолин, мел, тальк). Ю. Васильев

19861 П. Способ получения окрашенного порошка поливиниловой смолы. Ланц, Скофилд, Спиннер (Verfahren zur Herstellung von gefärbtem Polyvinylharzpulver. Lantz Louis Amédé, Schofield Arthur, Spinner Ernst) [The Calico Printers' Association Ltd]. Пат. ФРГ 947337, 16.08.56

Доп. к пат. ФРГ 929992 (РЖХим, 1957, 35948). Тонкодисперсный порошок (с размером частиц ⩽ 3,5 μ) поливинилбензаля, содержащего ⩾ 40% OH-групп, обрабатывают при 5—100° щел. солью лейкосоединения кубового (индигоидного или антрахинонового) красителя, в водн. р-ре в присутствии щелочи и восстановителя, отмывают порошок от непоглощенного лейкосоединения, окисляют в присутствии к-ты до красителя, промывают и сушат. Получают пигменты с хорошей свето- и водостойкостью, применяемые для изготовления пластмасс и красок. Напр., 60 *г* индантренбриллиант оранжа (20%-ная паста) смешивают сначала с 45 *мл* 10%-ного р-ра рицинолеата Na, затем

с 40 *мл* 33%-ного р-ра NaOH и ~400 *мл* воды, нагревают смесь до 50° и растворяют в ней 10 *г* гидросульфита Na. После восстановления красителя полученный р-р разбавляют водой до 600 *мл*. 30 *г* порошка поливинилбензаля (размер частиц ⩽3 μ), содержащего ~50% ОН-групп, осторожно смешивают с 45 *мл* полученного р-ра лейкосоединения, после чего в пасту вводят остаток р-ра. Смесь нагревают до 80° и интенсивно перемешивают. Через 5 мин. в смесь добавляют 45 *г* NaCl и через 10 мин. еще 45 *г* NaCl. Окрашенный порошок отфильтровывают через 30 мин., промывают на фильтре, переносят в плоский сосуд, оставляют для окисления на воздухе в течение 16 час., затем обрабатывают 10 *мл* лед. CH_3COOH и 200 *мл* воды. После дальнейшего стояния в течение 15 мин. пигмент отфильтровывают, отмывают от к-ты, вновь обрабатывают 30 мин. при 95° 1 *л* р-ра, содержащего 1 *г* Na_2CO_3 и 1 *г* перкарбоната Na, отфильтровывают, промывают и сушат. Получают светло-оранжевый порошок. М. Альбам

19862 П. Стабилизаторы для галоидсодержащих высокомолекулярных соединений (поливинилхлорида). Гюндель, Диккельман (Stabilisierungsmittel für Halogen enthaltende hochmolekulare Verbindungen, insbesondere Polyvinylclorid. Gündel Wolfgang, Dieckelmann Gerhard) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 946480, 2.08.56

В качестве стабилизаторов для поливинилгалогенидов применяют металлич. соли дисульфимидов ф-лы $RSO_2N(Me)SO_2C_6H_4X$. В ф-ле R — алифатич., циклоалифатич. или (лучше) ароматич. радикал, который может содержать заместитель типа X; X — H, галоид, алкил, циклоалкил, аралкил, арил, ацил, алкокси-, арилокси- или NH_2-группа (в ядре может быть несколько X); Me — солеобразующий металл — Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd или Pb, причем у 2- или поливалентных металлов не все валентности могут быть насыщены сульфимидными группами. Напр., в качестве стабилизаторов применяют ди-*n*-толилдисульфимид Ca, 3,3′-диаминодифенилдисульфимид Ca или 4,4′-дихлордифенилдисульфимид Ca. Пластикаты с применением этих стабилизаторов имеют хорошую термо- и светостойкость. М. Альбам

19863 П. Производство стабилизированных поливинилацеталей и композиций на их основе (Manufacture of stabilized polyvinyl acetals and plastic compositions made therewith) [Farbwerke Hoecht A.-G. vorm. Meister Lucius & Brüning]. Англ. пат. 722317, 26.01.55

Поливинилацетали и -кетали, применяемые для произ-ва триплекса, стабилизируют введением 0,5—10% тиоантрена, бензтиазола или их производных на любой стадии ацеталирования. Кроме указанных стабилизаторов, также применяют 2-меркаптобензотиазол, дибензтиазолил-2,2′-дисульфид, 2,6-диметилтиоантрен, 2,3,6,7-тетраметилтиоантрен и соответствующие этилпроизводные тиоантрена. Б. Киселев

19864 П. Формуемый материал для тормозных накладок (Extrudable brake lining material) [James Hardle & Co. Pty. Ltd.] Австрал. пат. 167133, 15.03.56

Материал для тормозных накладок содержит волокнистый наполнитель и связующее — водн. эмульсию продуктов р-ции следующих в-в: а) смеси фенола и масла из шелухи анакарда в любых соотношениях; при мол. весе масла 288 кол-во смеси составляет 1 моль; б) альдегида в кол-ве 0,6—0,95 моля; в) щел. катализатора в кол-ве 0,75—1,25% от (а); г) воды в кол-ве 2—10% от (а). Б. Шемякин

19865 П. Применение не растекающихся при нагревании термореактивных смол. Мейер, Клингман (Verwendung von bei der Härtung in der Wärme fließfreien Kunstharzen. Meyer Willy, Klingmann Wilhelm) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 946847, 9.08.56

К применяемым для футеровки хим. аппаратуры термореактивным смолам, также содержащим виниловые полимеры и наполнители, добавляют до 10% (от смолы) сополимера бутадиена и стирола с содержанием ⩾50% связанного стирола. Смола подобного состава не стекает при нагревании в процессе отверждения. Напр., смесь (в вес. ч.) 35 термореактивной фенол-CH_2O смолы, 3 сополимера бутадиена со стиролом (70% связанного стирола), 40 графита, 6 PbO, 15 асбеста и 1 S отвердевает при 130—180° без признаков стекания. М. Альбам

19866 П. Способ получения пустотелых изделий из термореактивных смол (Verfahren zur Herstellung eines Körpers mit rotationssymmetrischem Hohlraum aus einer mittels Hitze härtbaren Kunstharzmasse und nach dem Verfahren erhaltener Hohlkörper) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 296748, 1.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 16526 (англ.)]

Форму, представляющую собой тело вращения, нагревают до 130° и вращают с линейной скоростью 7 *м/сек*. Расплавленную гомог. смесь 483 *г* фталевого ангидрида и 1617 *г* эпоксидной смолы заливают в форму, поднимают т-ру формы в течение 15 мин. до 230° и выдерживают 30 мин. Затем нагревание и вращение прекращают и после охлаждения изделие удаляют из формы. По другому способу гомог. сплав выливают в форму, но после прекращения вращательного движения форму охлаждают только до 180° и извлекают еще пластичное полое изделие. С. Басс

19867 П. Композиции для изготовления термопластичных листовых материалов (Compositions for making thermoplastic sheet materials and other moulded products) [Semtex, Ltd.]. Англ. пат. 727393, 30.03.55

Порошкообразные поливиниловые соединения (поливинилхлорид и его сополимеры) смешивают с жидким пластификатором (эфирами фталевой или фосфорной к-т), наносят массу на волокнистый наполнитель (шерсть, асбест, хлопок, стекло) и нагревают для закрепления связующего на наполнителе без образования сплошной массы пластика. В состав композиции перед нагреванием можно вводить также порошкообразные наполнители или пигменты. Для изготовления листового материала массу пропускают через каландры. Б. Киселев

19868 П. Способ и аппарат для получения пленок и покрытий. Франсис (Process and apparatus for forming films and coatings. Francis Carleton S.). Канад. пат. 511706, 12.04.55

Аппарат имеет вращающийся барабан с бесконечной временной подложкой, идущей по барабану. Ванна из эластичного материала с пленкообразующим в-вом прижата вдоль по образующей барабана так, что боковой стенкой ванны частично служит подложка, идущая по барабану. При движении подложки последняя смачивается лаком и проходит через сушильную камеру, по выходе из которой пленка сматывается с подложки на приемный вал. По другому варианту при произ-ве двухслойных материалов вместо бесконечной временной подложки используют постоянную подложку, которая сходит с отдающего вала, покрывается пленкой на барабане и после сушки попадает на приемный вал. Приведено несколько вариантов конструкций ванны. Б. Брейтман

19869 П. Термопластичные пенопласты и способ их получения. Эймос (Cellular thermoplastic products and method of making the same. Amos James L.) [The Dow Chemical Co.]. Канадск. пат. 512719, 10.05.55

В термопластичном полимере (полистироле) растворяют под давлением 10—25 вес.% алкилгалогенида

(метил- или этилхлорида) и 0,5—26 вес.% (от алкилгалогенида) NH_3. Полученный текучий гель выдавливают при 20—120° в зону низкого давления, в результате чего образуется вспененный материал. С. Басс

19870 П. Изготовление пенопластов из синтетических смол (Procédé de fabrication de mousse de matière synthétique et corps fabriqués suivant ce procédé) [Cogepa (Etablissement Commercial)] Франц. пат. 1108336, 11.01.56

Пенопласт с тонкой структурой изготовляют из синтетич. смол (аминопластов), которые предварительно вспенивают и еще не вполне отвердевший материал подвергают одновременно механич. сжатию и термич. обработке в один или несколько приемов. Такая обработка продолжается до приобретения окончательной формы, причем на поверхности изделия образуется упрочняющая корка. Для улучшения обработки материал предварительно увлажняют орошением водой (1 *мл* на 1 *л* материала), органич. или неорганич. жидкостями со щел., кислой или нейтр. р-цией. При этом на поверхности материала образуется корка, препятствующая расширению сжатого внутри в-ва. Для получения, напр., тонкого шнура, имеющего в сечении правильный многоугольник, смолу пропускают через нагретую до 250° трубку, имеющую отношение диаметров входа и выхода от 3 : 1 до 4 : 1. Продолжительность нагревания составляет ~1—3 сек. При необходимости материал можно пропускать последовательно через несколько нагретых трубок. Ю. Васильев

19871 П. Способ получения поропластов. Дросте, Барт, Беккер, Зигварт (Verfahren zur Herstellung poröser Leichtstoffe. Droste Walter, Barth Herbert, Becker Georg, Sigwart Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 946747, 2.08.56

При получении поропластов р-цией полифункциональных изоцианатов с полиэфирами, в присутствии воды процесс проводят при соблюдении следующих условий: а) компоненты р-ции, наполнители и пластификаторы дозируют в непрерывно работающий смеситель; б) в смесителе поддерживают такую т-ру и скорость прохождения, чтобы реагирующие компоненты образовали лишь однородную смесь, не вступая между собой в р-цию; в) р-цию образования пенопласта проводят вне смесителя. Напр., в смеситель за 1 час непрерывно вводят 150 *кг* полиэфира из адипиновой к-ты, фталевой к-ты и гексантриола (кислотное число 30), 94,5 *кг* толуилендиизоцианата и 15 *кг* инфузорной земли, охлаждая смеситель водой. Полиэфир поступает в смеситель с т-рой 55—60°; смесь выходит из аппарата при этой же т-ре. Далее смесь помещают в форму, где происходит самопроизвольное вспенивание. Получают материал с уд. в. 0,115 *г/см³* и прочностью на сжатие 11 *кГ/см²*. М. Альбам

19872 П. Способ получения пористых, твердых и эластичных легких материалов. Цаунбрехер, Барт (Verfahren zur Herstellung hochporöser Leichtstoffe fester und elastischer Natur. Zaunbrecher Karl, Barth Herbert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 947833, 23.08.56

Доп. к пат. ФРГ 936113 (РЖХим, 1956, 76297). В качестве порообразователей применяют содержащие кристаллизационную воду соли или поверхностно-активные в-ва (напр. активированный уголь), связывающие воду силами адсорбции. Напр. в 100 вес. ч. смеси полиэфира из адипиновой к-ты, фталевой к-ты и триметилолпропана и полиэфира из тиодипропионовой к-ты гексантриола с кислотным числом 28 вводят 5 ч. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и затем прибавляют при интенсивном перемешивании 65 ч. 1,2,4-толуилендиизоцианата. Массу помещают в формы, нагревают при 60—80° и получают пористый твердый материал с уд. в. 0,045 *г/см³* и прочностью на сжатие 3 *кГ-см²*. М. Альбам

19873 П. Способ и устройство для покрытия тканей пенопластичным материалом. Вальтман (Vorrichtung und Verfahren zum Beschichten von Gewebebahnen mit Schaumstoffen oder Schaumstoff bildenden Stoffen. Waltmann Ernst) [Plüschweberei Grefrath G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 947546, 16.08.56

Устройство для покрытия тканей пенопластичным материалом (пенополиуретанами) состоит из стола, на котором натягивают одну из покрываемых тканей; другая ткань намотана на ролик, находящийся на перемещаемой вдоль стола тележке, соединенной с подвижным жалюзи. Над столом находится перемещаемое устройство (бачок) для нанесения пеноматериала. С обеих сторон натянутой ткани имеются ограничительные планки, переставляемые применительно к ширине ткани. В столе смонтировано обогревающее устройство (напр., ВЧ-установка). Пеноматериал наносят на натянутую и ограниченную с обеих сторон планками ткань, передвигая устройство для нанесения материала вдоль стола. Одновременно с его передвижением с ролика сматывается верхняя ткань и накрывает материал сверху, а жалюзи, передвигаясь, защищает материал от постороннего влияния. После вспенивания и затвердевания массы материал разрезают вдоль между слоями ткани ленточным ножом. М. Альбам

19874 П. Катионообменные смолы (Cation-exchange resins) [Permutit Co., Ltd.]. Англ. пат. 726925, 23.03.55

Катионообменнные смолы получают введением остатков фосфорной к-ты в галоидметилированные гранулированные сополимеры моно- и полифункциональных соединений; сополимер обрабатывают полным или неполным эфиром фосфорной к-ты (триметил- или триэтилфосфатом, диэтилфосфатом Na, диметилфосфатом K или дибутилфосфатом K) и гидролизуют эфирные группы в присутствии к-ты (конц. HCl) или спирт. щелочи. Галоидметилированные сополимеры получают из мономеров, содержащих галоидметильную группу (*n*-хлорметилстирол), или действием галоидметиловых эфиров на углеводородный сополимер в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса и дихлорэтана. Б. Киселев

19875 П. Клей для паркета, линолеума и конструкционных деталей. Селаз (Colle pour parquets, linoléums et éléments de construction. Seylaz Marcel). Франц. пат. 1107968, 6.01.56

Клей состоит из 33—95% поливинилацетата (в виде дисперсии, получаемой полимеризацией винилацетата в водн. среде в присутствии катализаторов, эмульгаторов и стабилизаторов), 2,5—33% поливинилового спирта (в виде 5—25%-ного водн. р-ра) и 2,5—33% наполнителей и вспомогательных в-в. Для повышения влагостойкости клеевой пленки в клей вводят 0,5—10% полисилоксанов в виде р-ра или эмульсии (что также повышает термостойкость клея), 0,001—0,1% альдегида, напр. CH_2O или фурфурола, и 0,01—1% хроматов или бихроматов ($Na_2Cr_2O_7$). Клей может содержать очесы, зерновую муку тонкого помола, мел, каолин, литопон и бентонит, а также красители и пластификаторы (гликоли, глицерин, трикрезилфосфат, фталаты), латекс каучука в кол-ве 1—20% и небольшие добавки буры, H_3BO_3, сульфатов или карбонатов. Для склейки при т-рах < 0° в клей вводят спирты. Клеевая пленка после высыхания (1—4 часа) остается эластичной и устойчивой к влаге и низким т-рам. Я. Кантор

19876 П. Скрепление металла с деревом. Снайдер (Metal-to-wood fastenings. Snyder J. R.). Англ. пат. 739013, 26.10.55

Гвоздь или болт с нарезкой вводят в отверстие в дереве, в которое помещают капсюль с отвердевающей смолой. При ввинчивании металлич. предмета капсюль разрушается, смола пропитывает древесину в зоне отверстия и склеивает металл с древесиной. В качестве смолы, отвердевающей при нагревании, применяют фенол-, мочевино-, меламин- и резорцин-формальдегидную смолу, а в качестве отвердителя — CH_2O; состав может также содержать пластификатор — виниловую смолу. Напр., применяют смесь 93—30% клеящей смолы, 2—20% виниловой смолы и 5—50% отвердителя. Приложены чертежи схем крепления подошвы рельса к шпале. Ю. Вендельштейн

19877 П. Способ соединения листовых материалов (Method of joining sheet material) [Beck, Koller & Co. (England), Ltd.]. Англ. пат. 734116, 27.07.55

Листовые материалы (бумагу, целлофан или Al-фольгу) склеивают с подложкой при 110—150° в течение 5 сек. с прокаткой роликом. Клеем служит р-р алкидной смолы, модифицированной стиролом, в органич. р-рителе. Смолу получают из многоатомных спиртов (глицерина, гликоля, пентаэритрита), многоосновных к-т (фталевой, малеиновой) и высыхающих масел (льняного, соевого, дегидрированного касторового) или жирных к-т высыхающих масел. Напр., конденсируют касторовое масло, канифоль, глицерин и фталевый ангидрид, смешивают с р-ром стирола в толуоле или ксилоле, вводят в р-р гидроперекись *трет*-бутила и кипятят до завершения р-ции. Б. Киселев

19878 П. Защитная и изоляционная оболочка для электрических кабелей (Schutz-bzw. Isolierhülle für elektrische Kabel) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 918945, 7.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7749 (нем.)]

Для изготовления оболочки кабелей используют полимерные производные акриловой к-ты с добавлением полимеров алифатич. виниловых соединений (напр., поливинилацетата) или хлорированных алифатич. виниловых соединений. Напр., масса для оболочки содержит (в ч.) 250 полиэтилакрилата, 250 хлорированного поливинилацетата, 200 активного силиката Mg, 5 S, 15 β-нафтола и 250 талька. Р. Франкфурт

19879 П. Способ литьевого прессования. Хауалд (Transfer molding method. Howald Arthur M.) [Glaskyd. Inc.]. Пат. США 2738551, 20.03.56

Пресскомпозицию на основе полиэфирной смолы помещают в загрузочную камеру при 20—70° и затем выдавливают через канал в прессформу, нагретую до 130—200°, где выдерживают массу под давлением в течение 5—10 сек. После выдержки под давлением плиту с загрузочной камерой поднимают и запрессовку выдерживают без давления в прессформе до полного отверждения. Распрессовку производят, перемещая вниз нижнюю подвижную плиту, на которой установлена нижняя половина прессформы (верхняя половина прессформы установлена на неподвижной плите). Движение верхней и нижней плит и плунжера осуществляют с помощью гидравлич. устройств. Пресскомпозиция содержит наполнитель, связующее и инициатор полимеризации и находится в загрузочной камере при т-ре ниже миним. т-ры отверждения. Приведен чертеж устройства. Б. Киселев

См. также раздел *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты:** Общие вопросы 16686, 17248, 19881, 19140, 19143, 19540, 19561, 20083. Методы исследования 17508, 17645—17647, 17660, 17662, 17674, 17691. Сырье 18905. Полимеризац. смолы 17739, 18332, 19948, 19949, 20202. Полиэфиры 18860. Мочевиноформальд. смолы 20072. Меламиноформал. смолы 20161. Силиконы 18755, 19575, 20157—20159. Катализаторы 18576. Наполненные пластинки 18334—18336. Ионообменные смолы 17262, 17263, 17270, 18878. Клеи 17234, 17235, 19912.

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

19880. Перспективы лакокрасочной промышленности. Беван (The paint industry in perspective. Bevan E. A.), Paint Manufact., 1957, 27, № 4, 136—142 (англ.)

Обзор лакокрасочной пром-сти по сравнению с другими отраслями, особенно пром-стью пластмасс; рассматриваются вопросы экономики, сырья и распределение лакокрасочной пром-сти в Великобритании среди крупных и мелких предприятий. Большое внимание уделено применению синтетич. смол. Б. Шемякин

19881. Технология смол в Восточной Европе во взаимосвязи с защитными покрытиями. Часть 1. Уэст (Resin technology in Eastern Europe with emphasis on protective coatings. Part 1. West Charles P.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 4, 34—40 (англ.).

Приведен обзор, показывающий научные достижения Советского Союза и демократич. стран Восточной Европы в области развития смол и полимеров для красок и покрытий. Аннотированы научно-исследовательские работы ряда ученых этих стран по общим вопросам технологии искусств. смол, по алкидным, акриловым, амино-, фенольным, полиэфирным, стироловым, виниловым и другим смолам, по синтетич. латексам и эмульсиям. Б. Шемякин

19882. Лакокрасочная промышленность ФРГ в 1956 г. Дюрхольт (Die westdeutsche Lackindustrie im Jahre 1956 Auftriebsmomente noch stärker als Konjunkturbremsen. Dürholt Werner), Farbe und Lack, 1957, 63, № 2, 51—59 (нем.)

Статистические данные за 1956 г. в сравнении с прошлыми годами. М. С.

19883. Универсальная десятичная классификация раздела лаков и красок. Рафф (De universele decimale classificatie van het berfgebied. Raaff J. J.), Verfkroniek, 1955, 28, № 3, 66—69; № 5, 129—131; № 6, 170—171; № 10, 287—288; № 12, 336—337; 1956, 29, № 2, 45—47; № 4, 118—121 (гол.)

Приведена универсальная десятичная классификация литературы по лакам и краскам и относящимся к этой области вопросам, официально принятая в Голландии. В 17 приложениях дана подробная рубрикация отдельных частей с использованием схем классификации других разделов, для которых освещаемые вопросы являются основными. В. Пахомов

19884. Лаки и эмали на основе ксилитового эфира канифоли. Кротюк Л. С., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 4, 14—16.

Испытаны лаки и эмали на основе ксилитового эфира канифоли (I), заменявшего в эквивалентном кол-ве глицериновый эфир канифоли (II). Результаты испытаний показывают, что нитроглифталевый мебельный лак № 754, голубая нитроэмаль ДМО и эмаль общего потребления на масляном лаке под слоновую кость, содержащие I, соответствуют нормам, не уступая по малярно-технич. свойствам контрольным образцам на основе II. Нитроглифталевый лак № 754 и нитроэмаль на основе I по цвету и вязкости практически стабильны. Б. Шемякин

19885. Применение лакокрасочных материалов на основе синтетических смол. Нинхаус (Der heutige Stand der Kunstharzlackierung. Nienhaus Heinrich), Industrie — Lackier — Betrieb, 1956, 24, № 8, 183—185 (нем.)

Краткий обзор применения лакокрасочных материалов на основе алкидных смол, продуктов сочетания нитроцеллюлозы с синтетич. смолами, фосфатирующих грунтов, лаков на основе полиэфирных смол.

М. Гольдберг

19886. Сандарак. Жиль-Монтеро (La «sandaraca». Gil Montero J.), Rev. industr. y fabril, 1956, 11, № 121, 541—543 (исп.)

Приведена ботанич. и хим. характеристика смолы сандарак из различных районов Марокко, описано ее применение в лаковой пром-сти и для других целей.

Л. Песин

19887. Последние достижения в области углеводородных смол. Джэксон (Recent developments in hydrocarbon resins. Jackson K. E.), Offic. Digest, 1956, 28, № 376, 372—385 (англ.)

Описаны области применения углеводородных смол (I) с низким мол. весом ($<20\,000$) — полиинденовых, политерпеновых, полидиеновых и полистирольных. В лакокрасочной пром-сти I применяют при изготовлении масляных лаков и связующих для красок с Al-пудрой, поскольку они обеспечивают хорошую всплываемость, В последнее время область применения I расширилась. Эмульсии полидиеновых смол применяют для модифицирования стиролбутадиеновых и акрилых латексов, что позволяет повысить объемное содержание пигментов в эмульсионных красках до 50% и получать пленки, обладающие хорошим сочетанием адгезии и когезии и стойкостью к действию мыл, воды и щелочей. Описаны состав и свойства малеиновых аддуктов с полидиеновыми смолами и сополимеры последних с винилтолуолом и дивинилбензолом. Малеиновые аддукты используются при изготовлении алкидных и полиэфирных смол, для повышения их эластичности и стойкости к действию мыл и щелочей. Сополимеры с винилтолуолом представляют собой новые низкоплавкие смолы с очень хорошей растворимостью.

М. Гольдберг

19888. Изучение битуминозных водостойких покрытий.— (A study of bituminous waterproofing coatings.—), Bull. Amer. Railway Engng Assoc., 1956, 58, № 531, Part I, 295—337 (англ.)

Исследована водостойкость 45 асфальтов различных стандартных сортов и 31 спец. покрытия для пропитки и нанесения в условиях надземной и подземной службы. С асфальтовыми битумами, растворенными в нефтяном дистилляте и содержащими асбоволокно, получены очень хорошие результаты. Ни одна из испытанных асфальтовых эмульсий не выдержала испытаний на длительное погружение в воду. Свойства каменноугольных пеков трудно оценить вследствие их текучести при комнатной т-ре и хрупкости при низких т-рах, но испытание на длительное погружение пекового покрытия дало положительные результаты.

М. Гольдберг

19889. Органические пигменты, диспергируемые в водных красках. Рубби (I pigmenti organici disperssibili nelle pitture all 'ackua. Rubbi Piero), Ind. vernice, 1957, 11, № 4, 95—97 (итал.)

Наиболее эффективно использование органич. пигментов (ганзы желтого, голубого и зеленого фталацианиновых, красных толуидиновых, антрахиноновых и нафтольных As и др.) в водн. красках в пастообразном виде (кон-ция пигментов 45—60%) с применением поверхностноактивных в-в (I), напр. способных в кол-ве 0,01% снижать поверхностное натяжение воды с 72 до 30 *дин/см*^{2}. Наиболее пригодны для водн. красок анионо- и катионоактивные амфотерные I, которые увеличивают гидрофобность. Неионогенные I обладают вспенивающими свойствами и поэтому для водн. красок не рекомендуются.

Л. Песин

19890. Красные пигменты из окиси железа и сульфатов щелочноземельных металлов на основе систем Fe_2O_3—$BaSO_4$, Fe_2O_3—$SrSO_4$, Fe_2O_3—$CaSO_4$. Кранц (Kompozycyjne czerwienie tlenku żelaza i siarczanów wapniowców w układach Fe_2O_3 — $BaSO_4$, Fe_2O_3 — $SrSO_4$, Fe_2O_3 — $CaSO_4$. Kranz M.), Przem. chem., 1957, 13, № 3, 171—177 (польск.; рез. русск., англ.)

На основе систем Fe_2O_3—$BaSO_4$, Fe_2O_3—$SrSO_4$ и Fe_2O_3—$CaSO_4$ получен ряд красных пигментов (П) по р-ции: $Fe_2(SO_4)_3 + 3M(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3MSO_4$, где M — щел.-зем. металлы Ba, Sr, Ca. Исходными продуктами могут служить также хлориды щел.-зем. металлов. Осаждение $Fe(OH)_3$ и сульфата щел.-зем. металла осуществляется при этом р-ром NaOH и Na_2SO_4. П может также выделяться по схеме: $Fe_2(SO_4)_3 + M(OH)_2 \rightarrow Fe_2(OH)_2(SO_4)_2 + MSO_4$. Исследования влияния условий получения осадков на цвет и качество П показали, что наилучшими свойствами обладают железо-кальциевые П, полученные по последней схеме (через основной сульфат изоортогидрата Fe). После обига выделяющихся осадков получаются хорошие высокоустойчивые П, обладающие гаммой цветов.

Л. Херсонская

19891. Получение основного хромата цинка. Коутник, Шолле (Příprava zásaditého chromanu zinečnatého. Koutník Vilém, Scholle Stanislav), Chem. prûmysl, 1957, 7, № 5, 236—240 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изучены условия получения основного хромата цинка, отвечающего требованиям, предъявляемым к антикоррозионным пигментам в лакокрасочной пром-сти. Продукт получают взаимодействием CrO_3 и ZnO. При замене CrO_3 двухромовокислым калием и образуется продукт, содержащий щелочь.

В. Левинсон

19892. Производственные рецептуры лакокрасочной продукции. Торричелли (Formulario di fabbrica. Torricelli Giorgio), Ind. vernice, 1956, 10, № 11, 291—297; 1957, 11, № 1, 11—18; № 4, 99—102 (итал.)

1. Приведены рецептуры и описаны методы применения полировочных составов для пола, для кузовов автомашин, красок для лент пишущих машин. 2. Приведены рецептуры и описаны методы применения нитролаков для окраски кожи и кожевенных изделий, восков для натирки пола разного типа, составов для выведения пятен в домашних условиях, масляных эмалей разных расцветок, мастик эмульсионного типа. 3. Приведены рецептуры клеев (и методов их применения) для картона, кожи и др.

Л. Песин

19893. Роль пигмента в пленкообразовании. Кардош, Дёйч, Штёльцнер (A pigment szerepe a filmképzésben. Kardos Ferenc, Deutsch Rózsa, Stölczner Erzsébet), Magyar kém. folyóirat), 1956, 62, № 10, 345—348 (венг.; рез. англ.)

В результате исследования зависимости между склонностью пигментов к седиментации и однородностью содержащего их покрытия (нитроэмали, содержащей пигмента в 40—50 раз больше, чем нитроцеллюлозы) установлено, что при быстрой седиментации пигмента получается однородное покрытие, при медленной седиментации — неровное. Добавление Ca^{+2} [напр., 0,01% $Ca(NO_3)_2$] ускоряет осаждение TiO_2, а Al^{3+} замедляет.

Л. Песин

19894. Современные краски для морских судов. Гамильтон (Modern marine paints. Hamilton A. D. C.), Corros. Technol., 1957, 4, № 1, 5—8 (англ.)

Рассматриваются краски, применяемые для окраски подводной части судов, совмещающие антикоррозионные и противообрастающие свойства. Краски обладают прочностью, водостойкостью, хорошей адгезией к влажной поверхности, токсичностью и действуют как на живые микроорганизмы, так и на растения. В последнее время применяют антиобрастающие краски,

выщелачиваемые при соприкосновении с морской водой. Содержание отравляющих в-в в них более высокое. Эти краски изготовляются на основе виниловых смол, наносятся по грунтовке и требуют очень тщательной подготовки поверхности. Они могут применяться также в дополнение к катодной защите. Быстро сохнущие грунтовки для надводных частей корабля применяются на основе алкидных или эфирных смол, пигментированных хроматом Zn или подобными пигментами. В случае, когда необязательна большая скорость высыхания, как, напр., при окрашивании на стапелях, применяются масляно-смоляной тип грунтовки с Pb_3O_4, плюмбатом Ca или цианамидом Pb. Покрытия на основе виниловых смол более стойки к износу и более длительный срок сохраняют блеск, чем масляные, но они требуют хорошо отпескоструенной поверхности и нанесения при хорошей погоде. Применяются также краски на основе эмульсий поливинилацетата, особенно для окраски перегородок и облицовок в каютах. Для верхних слоев хорошие результаты дают Al-краски, образующие прочную, стойкую к износу пленку. Хорошие результаты дали применяемые в последнее время отверждающиеся на холоду краски на основе эпоксидных смол. Т. Фабрикант

19895. **Пигмент и подложка в защите против ржавчины. Фулон** (Pigment und Untergrund im Rostschutzsystem. Foulon), Neue dtsch. Lackierer-Ztg, 1957, 8, № 3, 11 (нем.)

Общие сведения об антикоррозионном действии лакокрасочных материалов. Б. Шемякин

19896. **Электростатическое нанесение красок. Физические основы и конструктивное оформление. Панцер** (Der elektrostatische Farbauftrag. Physikalische Grundlagen und technische Gestaltung. Panzer S.), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 4, 128—135 (нем.)

Обзор с описанием различных способов окраски в электростатич. поле. Библ. 15 назв. М. С.

19897. **Аэрозольное распыление лакокрасочных материалов. Якубович Д. С.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 399

Краткое сообщение о разрабатывающемся «аэрозольном» методе нанесения лакокрасочных материалов. Емкость аэрозольного баллончика ~0,5 *кг*; наиболее пригодны для создания давления низкокипящие фреоны: фреон-11 (трихлормонофторметан), фреон-12 (дихлордифторметан) и фреон-22 (монохлордифторметан). Способ аэрозольного распыления особенно рекомендуется для подкраски поврежденных мест. Б. Шемякин

19898. **Метод нанесения покрытия в кипящем слое. Стотт** (Fluidized bed method of coating. Stott Louis L.), Organic Finishing, 1956, 17, № 6, 16—17 (англ.)

Новый метод нанесения покрытия заключается в погружении предварительно нагретого изделия в кипящий слой (КС) взвешенного тонкого порошка, который, соприкасаясь с поверхностью изделия, размягчается и образует слой покрытия. КС создается пропусканием тока инертного газа или воздуха сквозь порошок, находящийся в специально сконструированном баке или сосуде. Выбирая соответствующий порошкообразный материал этим способом, покрывают изделия из металлов, керамики, дерева, стекла и т. д. В частности, на металлич. изделия наносят высокоплавкие полиамиды (найлон) или полиэтилен, обладающие хорошими защитными свойствами, но плохой растворимостью и поэтому не применяющиеся в виде лаков. Частицы взвешенного порошка в КС обладают большой подвижностью и, проникая в углубления и отверстия, образуют покрытия с хорошей адгезией и однородной толщиной даже на изделиях сложной формы. Газ или воздух, пропускаемый через порошок, в случае надобности может быть нагрет или охлажден. М. Гольдберг

19899. **Нанесение лака в горячем состоянии. Лидберг** (Sulla verniciatura a caldo. Liedberg Kurt), Pitture e vernici, 1957, 13, № 3, 195—200 (итал.)

Рассмотрены преимущества нанесения нагретого (до 70—72°) лака и описаны конструкции современных краскораспылительных аппаратов, снабженных нагревательными устройствами. Л. Песин

19900. **Тугоплавкие покрытия для металлов, наносимые методом газопламенного напыления. Диккинсон** (Flame-sprayed refractory coatings on metals. Dickinson T. A.), Metal. Finish. J., 1956, 2, N15—16, 89—90, 102 (англ.)

Тугоплавкие покрытия (ТП) можно получать на алюминии, нержавеющей стали, титане и многих других материалах путем напыления из спец. пистолета порошков тугоплавких в-в, пролетающих сквозь зону газового пламени; покрываемые поверхности при этом сильно не нагреваются, так как пистолет все время движется и покрытие быстро остывает. К ТП относятся керамич. и керамико-металлич. покрытия или так называемые «керметы» (напр., сочетания Ni-MgO). Керамич. покрытия стойки к перепадам т-р, хорошо свариваются и обрабатываются, стойки к большинству к-т, щелочей, маслу, воде, органич. р-рителям и к вибрации, не склонны к окислению. М. Гольдберг

19901. **Новые виды использования органических покрытий. Старр** (New uses for organic coatings. Starr John), Organ. Finish., 1956, 17, № 4, 16—17 (англ.)

При изготовлении копий со старинных керамич. изделий получили оригинальное применение органич. покрытия. В водн. керамич. краски (I), служащие для росписи керамич. изделий и наносимые по трафарету методом распыления, добавляют пигментированный поливиниловый спирт (II). Эта добавка вводится из-за невозможности различить у I до обжига оттенки будущего покрытия. Пигментирование II производится таким образом, чтобы покрытие до и после обжига имело бы приблизительно одинаковый цвет. После нанесения и сушки покрытия II образует тонкую поверхностную органич. пленку, предохраняя I от повреждения до обжига и полностью сгорая в процессе обжига. Для предотвращения окисления полированной поверхности деталей ламп, изготовленных из бронзы, латуни и меди, их покрывают прозрачной полиэфирной дисперсией. Это позволяет за один раз получить значительно более толстый слой покрытия, чем при нанесении лака, обладающий бо́льшей твердостью и стойкостью к механич. повреждениям. Сушка покрытия продолжается 20 мин. при 315°. М. Гольдберг

19902. **Факторы, влияющие на качество покрытия. Ричардсон** (Variables affecting coating performance. Richardson John I.), Organic Finishing, 1956, 17, № 9, 20—21 (англ.)

На качество покрытия влияют условия экспозиции, состояние поверхности в момент нанесения покрытия, его однородность, процесс сушки и отверждения. М. Гольдберг

19903. **К вопросу о защите внутренних поверхностей аппаратуры от воздействия серной и кремнефтористоводородной кислот. Рейбман А. И., Финкельштейн М. И.**, Хим. пром-сть, 1956, № 8, 493—495

На Невском химическом заводе было предложено при защите баков и дозаторов от действия 67—68%-ной H_2SO_4 применять вместо обкладки Pb 12-слойное перхлорвиниловое покрытие, состоящее из 3 слоев (С) грунта ХСГ-26 и 9 С лака ХСЛ или из 2 С грунта на основе лака ХСЛ с портланд-цементом, 3С эмали ХСЭ-26

и 7 С лака ХСЛ. На последний, неполностью высохший С лака, наносился С диабазовой или андезитовой муки и затем футеровка диабазовой плиткой. Защищенные таким образом баки и дозаторы работают уже ~3 года, а стоимость их защиты уменьшилась вдвое. Для защиты внутренней поверхности Н-катионитовых фильтров применялось покрытие из 3 С грунта и 12—16 С лака ХСЛ. На сварные швы, кроме того, накладывался С шпаклевки из лака ХСЛ и диабазовой муки (40—50%) и наклеивалась марля, смоченная лаком ХСЛ. Опытная защита бака от действия 8—10%-ной H_2SiF_6 при 35—50° 15-слойным перхлорвиниловым покрытием, без футеровки плиткой (2 С грунта, 3 С эмали ХСЭ и 10 С лака ХСЛ), с нанесением на последний С лака с диабазовой мукой, в течение 2 лет работает удовлетворительно. Т. Фабрикант

19904. Регенерация и использование краски из гидрофильтров. Стернберг (Recovery and use of «overspray» paint. Sternberg Leon), Organic Finishing, 1956, 17, № 6, 18, 20—22 (англ.)

С целью использования уловленной гидрофильтрами распылительных камер краски, вместо крепкой щелочи, разрушающей краску, в ванну гидрофильтра, наполненную водой, добавляют детергент (Д) в кол-ве 0,4—7,5 *г/л*, образующий водн. р-р с pH 9—10,5. Д флотирует шлам уловленной краски на поверхность р-ра, откуда его собирают. Из собранного шлама удаляют всю воду и загрязнения; полученный регенерат фильтруют и смешивают с 25—75% свежей краски. М. Гольдберг

19905. Приспособления для декоративной отделки игрушек с использованием трафаретов, полученных электролитическим способом. Джонсон (Canada's decorative finishers for the toy trade use electro-formed masks. Johnson F. D.), Industr. Finish. (London), 1955, 9, № 90, 259—262 (англ.)

При изготовлении кукол, резиновых мячей и других игрушек применяется метод окраски отдельных участков распылением красок через трафареты (Т), которые должны плотно прилегать к поверхности изделия. С этой целью Т готовят способом электролитич. осаждения Cu на поверхность модели игрушки предварительно очищенную, обработанную кислым р-ром $SnCl_2$ и посеребренную. Серебрение производится нанесением соответствующих р-ров из двухкомпонентного распылителя. Меднение ведут до достижения толщины Т ~1,59 *мм*, скорость осаждения слоя Cu ~25 *мк* в 1 час. Желательно приводить в движение омедняемые модели или р-р в ванне. Модели готовят из воска, папье-маше, пластиков или резины и по окончании меднения вынимают или расплавляют. У полученных Т прорезают нужные отверстия и сваривают Т с поддерживающим стержнем. М. Гольдберг

19906. Краски на виниловых смолах. Лоуэр, Кресси (Vinyl resin-based paint. Lower E. S., Cressey S.), Corros. Technol., 1957, 4, № 6, 189—191 (англ.)

Системы покрытий на основе виниловых смол (I) пригодны для защиты стальных сооружений, находящихся в тяжелых коррозионных условиях. Окраска I предусматривает предварительную обработку поверхности, применение реакционноспособной грунтовки (II), нанесение промежуточного и отделочного слоев. Испытания показали, что I менее чувствительны в неблагоприятных условиях применения, сокращают время работы при окраске и требуют меньшего соблюдения предосторожностей после нанесения II обычным холодным способом. Б. Шемякин

19907. Защита сооружений и оборудования от химической коррозии красками на основе виниловой смолы. Вуд (The protection of structures and plant from chemical corrosion by vinyl resin-based paints. Wood F. A. S.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 1, 43—45 (англ.)

На хим. з-дах для защиты оборудования от коррозии применяется спец. краска из сополимеризованных винилхлоридных и винилацетатных смол, растворенных в органич. р-рителе. Преимуществами получаемых покрытий является их стойкость против к-т, щелочей, р-ров солей, спирта, жиров и бактерий. Пленка после удаления р-рителя не требует дальнейшей полимеризации, имеет красивый внешний вид, без запаха, не токсична, не воспламеняется, устойчива к старению и эластична. Т. Фабрикант

19908. Защита каменноугольными красками стального моста. Бланшто (Comportement des peintures bitumineuses appliquées sur une arche en acier. Blancheteau M.), Galvano, 1956, 25, № 236, 38—41 (франц.)

Обобщены данные 18-летних наблюдений над поведением покрытия из каменноугольных красок на эксперим. стальном мосту. Кроющая способность красок: 16 *м²/кг* для разб. и 12 *м²/кг* — для неразб. Толщина слоя соответственно 23 μ и 32 μ. На опескоструенную поверхность наносились 1—2—3 слоя; 2-й и 3-й слои содержали алюминиевую пудру в конц-ии 1 *кг*/5 *кг* краски. Первые следы коррозии появились на однослойном покрытии через 4 года, на 2-слойном — через 5 лет. Способ нанесения краски не играет роли. Покрытие толщиной ~60 μ стойко 5 лет. Через 10 лет 3-слойное покрытие (толщина ~100 μ) имело удовлетворительное состояние. Через 16 лет отмечено появление коррозионных точек в зоне стыков и на вогнутой поверхности. Через 18 лет 25% поверхности с 100-μ покрытием имело небольшие дефекты в виде отдельных коррозионных точек по стыкам листов, на участках сморщивания, в местах утончения покрытия. Таким образом, высокая пластичность и хорошая адгезия каменноугольных красок, непроницаемость для воды, газа и пара обеспечивают защиту стали в агрессивных атмосферных условиях в течение 15 лет. Т. Шалаева

19909. Завод по производству флуоресцирующих установок. Шаффер (New plant «from the ground up» for all-brite lighting fixtures. Shaffer R. H.), Finish, 1955, 12, № 6, 54—56, 63 (англ.)

Описание технологического процесса окраски флуоресцирующих установок. Г. Самохин

19910. Материал для отделки и отделка древесины. Лейн (Wood finishes and wood finishing. Lain A. E.), j. Oil and Colour Chemists Assoc., 1956, 39, № 9, 670—691; Дискуссия, 691—694 (англ.)

Описаны красители и составы для протравления (морения) древесины, порозаполнители, лакокрасочные отделочные материалы на основе нитроцеллюлозы и синтетич. смол (бутилированных мочевиноформальдегидных, эпоксидных, полиэфирных и полиуретановых), их нанесение и свойства покрытий. М. Гольдберг

19911. Защита строительных конструкций нанесением поверхностных покрытий. Зандов (Bautenschutz durch Anstrich-Systeme. Sandow W.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 11, 245—247 (нем.)

Отмечаются преимущества применяемых для покраски фасадов зданий красок на основе дисперсных смесей поливинилацетатов (I), дающих в отличие от минер. красок прочную водоустойчивую пленку. Отдельные загрязнения или повреждения покрашенных I поверхностей легко устраняются. Указывается, что I успешно применяются для покраски промышленных объектов. Для предохранения черепичных или шиферных кровель от разрушения дымовыми газами рекомендуется тщательное нанесение двух-трех слоев хлор-каучуковых лаков. Практикуется нанесение на плоские бетонные крыши нескольких слоев «неопре-

ния. Рассматриваются также вопросы антикоррозионной и антигнилостной покраски деревянных и металлич. конструкций. Е. Штейн

19912. **Вещества для турбин самолетов. Уитком** (Chemicals change as aircraft temperatures go up. Whitcomb Keith R.), Aviat. Age, 1956, 25, № 6, E10—E12 (англ.)

Описан ряд в-в, имеющих достаточную теплостойкость, что делает возможным использование их для турбин самолетов. Такими в-вами являются эфиры двуосновной к-ты, выдерживающие т-ру до 177°, и эфиры кремневой к-ты, выдерживающие т-ру до 260° в течение 100 час., а также клеи и краски на основе эпоксидных смол и жидкие соединения тиокола, рекомендованные для применения при ультразвуковых полетах. М. Ваньян

19913. **Действие растворителей на высохшие пленки льняного масла. Столоу** (Action of solvents on dried linseed oil films. Stolow N.), Nature, 1957, 179, № 4559, 579—580 (англ.)

Исследовали действие различных органич. р-рителей на старые пигментированные и непигментированные пленки льняного масла. Степень набухания свободных пленок при равновесии зависела от типа р-рителей. Установлено также, что с повышением т-ры скорость диффузии р-рителя заметно увеличивается и что этот процесс представляет собой физич. абсорбцию р-рителя. При сравнении результатов диффузии в пигментированных и непигментированных пленках было установлено, что пигментирование замедляет процесс диффузии. Б. Шемякин

19914. **О паропроницаемости нитроцеллюлозных пленок. Кунце** (Zur Wasserdampfdurchlässigkeit von Nitrocellulosefilmen. Kunze K. S.), Farbe und Lack, 1956, 62, № 8, 372—374 (нем.)

Паропроницаемость (П) нитроцеллюлозных пленок при постоянной т-ре зависит от разности значений влажности воздуха с обеих сторон пленки. Установлено, что П зависит также от типа примененного р-рителя (сложные эфиры обеспечивают меньшую П пленки, чем кетоны), содержания азота в нитроцеллюлозе (чем оно выше, тем меньше П) и от вида и процентного содержания смягчителей (максим. снижение П наблюдается при введении дибутилфталата в кол-ве 30%, а трикрезилфосфата — 55% от веса нитроцеллюлозы). М. Гольдберг

19915. **Рецептуры и производство политур и средств, придающих блеск. Новак** (Die Rezeptur und Herstellung von Polituren und Glanzmitteln. Nowak Gustav A.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 10, 279—282 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рецептуры и методы произ-ва указанных средств, как содержащих р-рители (для ухода за полами из линолеума, паркетом и пр.), так и эмульсионных (для покрытия изделий из некоторых видов синтетич. в-в, асфальтосодержащих прессованных масс и пр.). Дана характеристика сырья. Н. Гарденин

19916. **Использование маисовой целлюлозы. Карр** (Maize cellulose. Karr William V.), Industr. Finish. (Engl.), 1957, 9, № 108, 642—644 (англ.)

Сообщение о применении маисовой целлюлозы в пром-сти отделочных и металлич. покрытий для процессов сушки и полирования, в качестве наполнителя, абсорбента и кондиционирующего в-ва. Б. Шемякин

19917. **«Даутерм» в лакокрасочной промышленности. Гальбьяти** (Il dowtherm nell'industria delle vernici. Galbiati Ambrogio), Pitture e vernici, 1957, 13, № 2, 115—124 (итал.)

Приведены термодинамич. свойства теплоносителя «Даутерм» (I), описаны схемы обогревательных устройств для лакокрасочной технологич. аппаратуры, методы регулирования т-ры при обогреве I и даны техно-экономич. соображения по применению I. Л. Песин

19918. **Составление растворов с постоянными свойствами. Чермак** (Das Ansetzen von Lösungen für konstantes Arbeiten. Cermak Werner), Papier und Druck, 1956, 5, № 1, Druck und Reproduction, 8—9 (нем.)

Указывается необходимость тщательного контроля за постоянством состава р-ров, применяемых в полиграфич. пром-сти, и приведены практич. советы по приготовлению указанных р-ров. Н. Р.

19919. **Графический метод оценки цветового охвата триады красок. Попова А. Л., Крикман Г. Я.,** Полигр. произ-во, 1957, № 5, 8—11

Цветовой охват при процессе цветной печати — это все те цвета и цветовые оттенки, которые могут быть получены применяемыми в процессе репродукции красками. Для установления цветового охвата данным комплексом красок предложен равноконтрастный цветовой график, где равным расстояниям между двумя точками соответствуют приблизительно равные различия между одинаковыми по яркости цветами. При воспроизведении художественных четырехкрасочных репродукций рекомендуется универсальная триада красок. Графич. метод позволяет объективно оценивать цветовую характеристику триады красок, производить определение возможности воспроизведения данного участка оригинала этой триадой красок. Б. Ш.

19920 К. **Химия и физика плоской печати. Рупп Э.** Перев. с нем. М., «Искусство», 1957, 157 стр., илл., 5 руб.

19921 С. **Технические условия на матовые тертые краски для внутренних работ, наносимые кистью и распылением и имеющие, согласно Индийск. стандарту, цвета № 412 (темно-коричневый) и № 413 (ореховый)** (Specification for ready mixed paint, brushing, finishing, egg shell gloss, for interior use, to Indian standard colours. № 412 dark brown; № 413 nut brown). Инд. стандарт, IS № 872 : 1956 (англ.)

19922 С. **Технические условия на матовые тертые краски для внутренних работ, наносимые кистью и распылением и имеющие, согласно Индийскому стандарту, цвета № 101 (небесно-голубой), № 216 (цвет речной воды), № 217 (морской зеленый), № 219 (шалфейный зеленый), № 275 (опаловый зеленый) и № 281 (яблочно-зеленый)** (Specification for ready mixed paint, brushing, finishing, egg shell gloss, for interior use, to Indian standard colours. № 101, sky blue; № 216, eau-denil, № 217, sea green, № 219, sage green, № 275, opaline green, № 281, apple green). Инд. стандарт IS 870 : 1956 (англ.)

19923 С. **Технические условия на матовые тертые краски для внутренних работ, наносимые кистью и распылением и имеющие согласно Индийскому стандарту цвета Класс А, № 218, травянисто-зеленый; класс В, № 221, бриллиантовый зеленый** (Specification for ready mixed paint, brushing, finishing, egg shell gloss, for interior use, to Indian standard colours. Class A, № 218, grass green; class B, № 221, brilliant green). Инд. стандарт, IS 871 : 1956 (англ.)

19924 С. **Лакокрасочная продукция. Определение продолжительности высыхания** (Wyroby lakierowe. Określanie czasu schnięcia). Польск. ст., PN-53, C-81519

19925 С. **Канцелярские принадлежности. Тушь для резиновых печатей** (Pomoce biurowe. Tusze do stempli kauczukowych). Польск. стандарт, PN-53, № 94314 : 1957 (польск.)

19926 П. **Лаковые смолы. Хентрих, Эндрес, Мейер** (Lackharze. Hentrich Winfrid, En-

dres Rudolf, Meyer Gerhard) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 935266, 17.11.55

Способ получения лаковых смол путем полиэтерификации эквимолярных кол-в тетракарбоновых к-т (I) (получаемых при окислении дициклогексанолов с общей ф-лой nOH—C_6H_{10}—X—C_6H_4—OH, где X — группы CH_2—, $(CH_3)_2C$= и т. п.), или их технич. смесей, с ациклич. или циклич. OH-содержащими соединениями (II). В качестве I можно применять диадипиновую, диметиладипиновую, метилендиадипиновую (III), метилендиметиладипиновую или этилендиглутаровую к-ты; в качестве II применимы как многоатомные спирты (напр., этилен- и бутиленгликоль, 1,6-гександиол, глицерин, метилглицерин, триметилолалкан, пента- и дипентаэритрит, триэтаноламин), так и одноатомные спирты (метанол, бутанол, октанол, хлорбутанол, циклогексанол, бензиловый, гексагидробензиловый и тетрагидрофурфуриловый спирты, этиленгликольмонобутиловый эфир) или фенол. При конденсации I с многоатомными спиртами можно применять также монокарбоновые и многоосновные к-ты, напр., жирные к-ты льняного масла. Примеры: 1) При нагревании 45 ч. III, 45 ч. фталевого ангидрида и 37 ч. глицерина при 180—200° образуется светлая вязкая смола, пригодная для лаков; 2) В присутствии небольшого кол-ва $ZnCl_2$ этерифицируют 72 ч. III с 216 ч. октадеканола, до отщепления соответствующего кол-ва (14 ч.) воды, добавляют 36 ч. 1,4-бутандиола и продолжают этерификацию при 210—230°, до получения продукта с кислотным числом (КЧ) < 1; реакционную воду отделяют в избытке 1,4-бутандиола, образуется смола, растворимая в кетонах, применяемая для получения нитро- и масляных лаков. 3) 88 ч. льняного масла, в присутствии небольшого кол-ва Ca-глицерата, нагревают с 27,6 ч. глицерина в течение $\sim$2 час. при 250—275°; после охлаждения до 150° добавляют 42 ч. III и нагревают в токе азота 3 часа до 300°, до получения значения КЧ < 10. Смола растворима в ароматич. углеводородах, эфирах и кетонах, совместима с высыхающими и невысыхающими маслами, применима для произ-ва масляных лаков. Б. Шемякин

19927 П. Процесс и аппарат для приготовления составов для красок, шпаклевок, клеев и т. д. (Procédé et appareil pour la préparation d'enduits pour peintures, de matières pour l'application à la spatule, d'adhésifs, etc.) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstat vormals Roessler]. Франц. пат. 1109816, 2.02.56

Способ состоит в соединении реагентов или смесей исходных в-в непосредственно на обрабатываемой поверхности (или перед нанесением на нее) в соответствующих соотношениях. Для этого используют смеси, содержащие мономеры с конечной группой —CH=CH_2 (напр., стирол), полностью или частично полимеризованные в-ва (напр., полистирол), катализаторы — перекиси (перекись бензоила), третичный амин или сложные α-аминосульфоны или α-оксисульфоны. Такие смеси затвердевают очень быстро на воздухе и имеют высокую адгезию. Связующее может содержать одну или несколько полиэфирных α-β-ненасыщ. смол в кол-ве до 30% (предпочтительно 5—15%, большее кол-во часто уменьшает адгезию), ангидрид малеиновой к-ты (ускоряет полимеризацию), метакриловую или акриловую к-ту (небольшие кол-ва последней улучшают адгезию и препятствуют разделению смеси), амиды и эфиры этих к-т, внутренние пластификаторы (напр., декалолвиниловый эфир, высшие эфиры акриловой или метакриловой к-т), в-ва, способствующие разветвлению цепи (дивинилбензол, метиловый эфир метакриловой к-ты или n-дихлорстирол). Для склеивания меди, цинка или их сплавов вводят соединения, образующие с этими металлами комплексы, напр. ацетилацетон или бензоилацетон, оксихинолин. Для ускорения катализа вводят соединения, содержащие подвижный галоид, одно- и полиатомный алифатич. спирт, соли тяжелых металлов. При изготовлении красок можно вводить пигменты, наполнители, смолы, производные целлюлозы, пластификаторы, масла и пр. В одном сосуде содержится связующее в виде вязкой смеси мономера с полимером, в другом сосуде катализатор в виде р-ра или суспензии с пластификатором для связующего и уплотняющего агентом (SiO_2). Для нанесения описанных замазок, клеев, шпаклевочных композиций пользуются особым двухкамерным распылителем (схематически описан в патенте). Отверстия из камер ведут в общий канал (или смесительную камеру) с выходным соплом. Описанные в-ва пригодны для склеивания металлов и стекла, для заделывания швов и трещин в экипаже автомобилей, самолетов и пр., для фиксации защитных стекол, для изготовления искусств. древесины или исправления дефектов древесины. Затвердевшая масса поддается механич. обработке. Пример 1. В одну камеру распылителя вводят смесь 659% гликолевого эфира малеиновой к-ты (I), 37% стирола (II) и 4% диэтанол-n-толуидина (III), в другую — 58% I, 36% II и 6% перекиси бензоила (IV). После нанесения на поверхность получают быстро сохнущее гладкое покрытие без пор. Пример 2. Клей для легких металлов: а) в 100 объемн. ч. смеси из 79% II, 9% I, 8% акриловой к-ты и 4% III растворяют 84 вес. ч. полистирола и стабилизируют смесь 0,01 вес.% гидрохинона (V); б) в 100 объемн. ч. смеси 91% II и 9% I растворяют 5 вес. ч. IV и 84 вес. ч. полистирола, добавляют 0,2 вес.% V. Составы «а» и «б» наносят на два листа металла и сжимают последние между собой под умеренным давлением. Удовлетворительное склеивание достигается уже через 0,5 часа. Б. Брейтман

19928 П. Процесс приготовления сложного пигмента, содержащего двуокись титана (типа рутила) и продукты, необходимые для его получения. Брикенкемп, Шмидт (Procédé pour la préparation d'un pigment composé contenant du bioxyde de titane rutile, et produits conformes à ceux obtenus. **Brickenkamp Roland William, Schmidt Charles Louis**) [Titan G. m. b. H.]. Франц. пат. 1110531, 14.02.56

Процесс приготовления пигмента состоит в получении сульфата Ti, смешении его с наполнителем — сульфатом щел.-зем. металла (напр., $CaSO_4$ в виде суспензии, содержащей $\sim$30% твердого в-ва), гидролизе полученной смеси и прокаливания полученного осадка, состоящего из гидроокиси Ti, на $CaSO_4$ в качестве субстрата. При прокаливании в оптимальном интервале т-р происходит образование TiO_2 типа рутил. Сульфат Ti получают, обрабатывая серной к-той смесь титановой руды с остатком от выщелачивания минер. к-той (в частности, соляной) железа и других примесей из титановой руды (типичная руда содержит ≈45% TiO_2, 34% Fe, остальное — порода). Кол-во остатка составляет по крайней мере 4% (в расчете на TiO_2), а весовое отношение к-ты (100%-ной) к смеси равно 1,6—1,8. Если кол-во остатка составляет больше 5% в расчете на TiO_2, то отношение к-ты к смеси ≈ 1,7. Пример. Сульфат Ti получают от смеси 2125 ч. руды и 71,2 ч. осадка (их отношение в расчете на TiO_2 равно 18,2) и 4050 ч. H_2SO_4 (ее отношение к смеси = 1,77). Р-р сульфата имеет уд. вес 1,507, общее содержание TiO_2 126 *г/л*, H_2SO_4 336 *г/л*, $FeSO_4$ 255 *г/л*. После введения $CaSO_4$ и H_2SO_4 смесь содержит TiO_2 75,8 *г/л*, H_2SO_4 17%. Смесь кипятят 4 часа, осадок отделяют и прокаливают. Полученный пигмент состоит почти на 100% из рутила и имеет высокую интенсивность. При

отношении руды к осадку = 8,9 (в расчете на TiO_2) получаемый пигмент состоит на 80% из рутила. Б. Б.

19929 П. Пигменты на основе силиката и процесс их приготовления (Pigments à base de silicate et leur procédé de préparation) [J. M. Huber Corp.]. Франц. пат. 1108122, 9.01.56

Новые белые пигменты с очень маленькими частицами для каучуковой композиции (повышают прочность на разрыв), покрытий или грунтовок бумаги (придают высокий блеск), для чернил, красок, пластич. материалов и пр. готовят взаимодействием водн (не более, чем 2-мол.) р-ра силиката щел. металла с водн. (не более, чем 1-мол.) р-ром соли Al и минер. к-ты. Эту соль получают при р-ции водн. дисперсии белой глины с минер. к-той. Силикаты Na и Al вводят в подщелоченную воду, кол-во которой составляет не менее половины от суммы объемов р-ров реагентов. pH во время р-ции поддерживают 8—12, а к концу 8—9,5. Выпадающий осадок состоит из окисей щел. металла, Al и Si. Пример. В аппарат вводят 291 *л* воды и р-р 124 *кг* Na_2O. 1,91 SiO_2 в 665 *л* воды и р-р 66,6 *кг* $Al_2(SO_4)_3$ в 389 *л* воды. Оба р-ра вводят в течение 12 мин., поддерживая pH от 8 до 12, затем добавлением новой порции квасцов доводят pH до 8,7, продолжают перемешивание еще 30 мин., отделяют и сушат осадок. Диам. частиц полученного пигмента меньше 0,2 μ, его уд. вес 2,20. Анализ пигмента: содержание воды 11,19%, SiO_2 59,10%, Al_2O_3 15,65%, Na_2O 12,10%, SO_3 1,92%. Состав для покрытия бумаги, содержащий 100 ч. этого пигмента и 22 ч. казеина, дал без каландрирования блеск бумаги, равный 84,6. Замена пигмента 100 ч. каолина дает состав с блеском 75. Б. Брейтман

19930 П. Усовершенствования в приготовлении пигментов. Крейг (Perfectionnements relatifs à la préparation des pigments. Craig William Lutton) [R. T. Vanderbilt Co., Inc.]. Франц. пат. 1116805, 14.05.56

Предложен способ приготовления пигмента, применяемого в произ-ве бумаги и других областях. Способ состоит в обработке сульфатом Al целлюлозной пульпы, содержащей на своих волокнах и вокруг них тонкоизмельченный пигмент. Пигмент представляет собой гидратированный силикат кальция, полученный взаимодействием $CaCl_2$ и Na_2SiO_3 на набухшей, гидратированной целлюлозе. Пример. 181 *кг* сульфитной отбеленной 3%-ной пульпы разбивают до получения помола в 400 канадских градусов. Прибавляют 290 *кг* $CaCl_2$ (содержащего 20—23 вес.% воды) и продолжают разбивать до 350 канадских градусов, потом при перемешивании добавляют р-р, содержащий 4921 *л* воды и 1751 *кг* растворимого стекла (37,5 вес. % твердого в-ва), в котором отношение $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3,25$. Через 10—15 мин. происходит полное осаждение пигмента, после чего разделяют продукт на порции, разбавляют их водой до 10% (каждая содержит до 12,5 волокнистого пигмента) и обрабатывают сухим порошкообразным $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, в кол-ве 10—120% к весу пигмента. Каждую порцию перемешивают 2 часа, фильтруют, сушат и взвешивают. pH водн. суспензий колеблется от 10 до 4. Б. Брейтман

19931 П. Дисперсии пигмента и процесс их приготовления (Dispersions de pigment et procédé de préparation de ces dispersions) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Франц. пат. 1113317, 28.03.56

Процесс приготовления стойких водн. дисперсий пигментов, без применения диспергирующих агентов, состоит в смешении предварительно спрессованного во влажный диск пигментного красителя с размером частиц не больше 1 μ с кислой смолой в среде с pH 4—7, при повышенной т-ре, превышающей т-ру размягчения смолы (если т-ра размягчения выше 100°, то процесс ведут под давлением). При этом происходит частичное отделение воды. Остающийся продукт обрабатывают р-ром щелочи. Помимо едких щелочей можно использовать NH_4OH, NH_4HCO_3, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3, буру, этилендиамин, диэтаноламин и триэтаноламин. NH_4OH и его производные обеспечивают лучшую растворимость смолы, следовательно высокую вязкость дисперсии и ее стойкость. В процессе используют полимеризационные и природные кислые смолы: сополимеры виниловых эфиров с ненасыщ. к-тами или их ангидридами, продукты неполной конденсации к-т и полиосновных спиртов или полиаминов, шеллак и пр. В качестве пигментов используют нечувствительные к к-там и щелочам органич. пигменты, напр. азо-, диазо-, кубовые, фталоцианиновые красители, неорганич. пигменты (напр., сажу). Соотношение между смолой и органич. пигментом не ниже 0,8 : 1, чаще 1 : 1 до 2 : 1,— между смолой и неорганич. пигментом 0,3 : 1. Пример: 500 *г* водн. спрессованного пигмента, содержащего 30% красно-фиолетового индантренового RH, смешивают при нагревании со 150 *г* сополимера из 95 ч. винилацетата с 5 ч. кротоновой к-ты и 150 *г* сополимера из 90 ч. винилпропионата с 10 ч. кротоновой к-ты. Через 30 мин. отделяют 200 *см³* воды. Затем прибавляют 25 *г* 25%-ного аммиака и добавляют воду до получения веса смеси 3 *кг*. Дисперсия содержит 5 ч. красителя, 10 ч. смолы и 85 ч. воды. Б. Брейтман

19932 П. Композиция для морщинистых покрытий на основе виниловых и алкидных смол (Vinyl resin-alkyd resin wrinkle coating compositions) [New Wrinkle, Inc.]. Англ. пат. 734664, 3.08.55

Композицию изготовляют путем суспендирования мелкораздробленной твердой виниловой смолы (поливинилхлорида, сополимера винилхлорида — винилацетата) в р-ре алкидной смолы с образованием пасты, смешивания полученной пасты, если это необходимо, с р-рителем (бутанолом, толуолом, сольвент-нафтой), сиккативом (нафтенатом кобальта), пигментом (жженой умброй, TiO_2, $CaCO_3$, кобальтовым голубым, силикатом магния, дикальцийалюминатом, дикальцийсиликатом). Алкидную смолу получают при совместном нагревании (в %): 12,28 глицерина, 19,93 фталевого ангидрида, 1,15 малеинового ангидрида, 16,94 к-т льняного масла, 23,12 канифоли, 26,58 тунгового масла. Весовое соотношение виниловой смолы к алкидной лежит в пределах 1 : 1—1 : 10. В качестве р-рителя алкидной смолы используют ксилол. Б. Киселев

19933 П. Высыхающие масла. Кауфман (Trocknende Öle. Kaufmann Hans P.). Пат. ФРГ 938738, 9.02.56

Способ получения модифицированных высыхающих масел из смеси эфиров ненасыщ. жирных к-т, в особенности с конъюгированными связями, основан на переэтерификации масел сложными эфирами низкомолекулярных насыщ. жирных к-т, напр., триацетином. Можно также, напр., в тунговое масло ввести значительное кол-во свободной CH_3COOH, добавить в смесь глицерин, пентаэритрит или другой многоатомный спирт и для получения нейтр. смеси глицеридов осуществить этерификацию. Вместо CH_3COOH можно применять и другие насыщ. к-ты или глицериды, содержащие эти к-ты. Выбор реагентов зависит от целевого назначения получаемого пленкообразующего в отношении скорости образования пленки, твердости, эластичности ее и других свойств. Переэтерификация происходит в присутствии общепринятых катализаторов, но в особенности полезно применение соединений олова. Приведены примеры осуществления процесса. Г. Фрид

19934 П. Способ получения мыл, растворимых в масле. Новак, Фишер (Process of preparing oil soluble metal soaps. Nowak Milton, Fischer

Alfred) [Nuodex Products of Canada, Ltd]. Канад. пат. 519494, 13.12.55

Смешивают ⩾1 измельченного в порошок многовалентного металла с ⩾1 органич. к-той, способной давать растворимые в масле соли тяжелых металлов, и добавляют воду в кол-ве, достаточном для получения массы, удобной для проведения р-ции. Массу нагревают при перемешивании до т-ры > 38°, так чтобы вода оставалась в жидкой фазе. Примеры взятых в-в: Co и нафтеновая к-та; Fe и к-та таллового масла; Cu и 2-этилгексановая к-та. Е. Покровская

19935 П. Состав для очистки алюминиевых изделий от краски. Мак-Доналд, Холи (Composition for cleaning and stripping paint from aluminum. McDonald Louis, Hawley Alfred E.), [Kellte Corp.]. Пат. США 2741599, 10.04.56

Состав для очистки Al-изделий от краски содержит (в %): тринатрийфосфата (моногидрат) (I) 61,5, трисиликата Na (II) 20,5, карбоната Na (III) 8, глюконата Na (IV) 4, тетраметиленарилсульфоната Na (V) 2, олеата K (VI) 4. III и I являются активаторами, II служит замедлителем коррозии Al, IV непосредственно действует на краску на поверхности изделия, V применяется в качестве диспергирующего агента, VI способствует смачиванию. Указанная смесь растворяется в воде в кол-ве 7,5—150 *г/л*, pH образовавшегося р-ра 11,45—11,75. Р-р применяется при 71—83°. И. Е.

19936 П. Эластичные кислото- и щелочеустойчивые массы для шпаклевки. Рихтер, Рейникке (Elastische, säuren- und laugenbeständige Spachtelmassen. Richter Wolfgang, Reinicke Gustav). Пат. ГДР 12532, 2.01.57

Эластичные кислото- и щелочеустойчивые шпаклевочные массы изготовляются на основе хлорированного поливинилхлорида или хлористого каучука и умягчающих в-в, состоящих из битума, не имеющего в своем составе щелоче- и кислоторастворимых частиц, а также из немылящихся размягчителей и хлорированного поливинилхлорида или из комбинации последнего с хлористым каучуком и (или) с хлорированным синтетич. каучуком (хлорбуной). Г. Копелянский

19937 П. Способ литографского печатания с помощью форм из эфира целлюлозы. Кеньон, Унру (Cellulose ester lithographic printing process. Kenyon William O., Unruh Cornelius C.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канадск. пат. 513482, 7.06.55

Гидролизованный поверхностный слой листа из эфира органич. к-ты и целлюлозы, напр. ацетилцеллюлозы (I), сенсибилизируют окислителем гидролизованной I, напр. $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$ или UO_2Cl_2, подвергают указанный слой под рисунком экспозиции лучами синей и УФ-части спектра для ускорения окисления и избирательно удаляют экспонированную площадь поверхностного слоя действием щел. р-ра, не содержащего окислителя. Ю. Вендельштейн

См. также: Синтетические смолы: эпоксидные 19845, 19784; мочевино- и меламино-формальдегидные 19788; продукты этерификации глицидных эфиров 19836; азотсодержащие полимеры 19831. Действие пластификаторов 20227. Защита от коррозии покрытиями 18312, 18313, 18316, 18324, 18338, 18339, 18347. Синтетич. каучук в защитных покрытиях 19961. Покрытие бочек 19744. Старение пластмасс 19762. Определение меламиноформальдегидных смол 17674. Адгезия высокополимеров 20229. Пожароопасность нитролаков 18458.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

19938. Получение изделий из квалитекса методом ионного отложения. Виницкий Л. Е., Гаретовская Н. Л., Гриценко М. М., Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1956, вып. 4, 17—24

Изучен процесс получения пленок и изделий (перчатки, оболочки, колпачки) из астабилизованного вследствие старения квалитекса методом ионного отложения. Наилучшие физ.-мех. свойства изделий при толщине 0,1—0,9 *мм* получены на фиксаторе — спирт. р-ре $CaCl_2$. Существенное влияние на качество изделий оказывает сушка. Охлаждение, съем с форм, отмывка и комплектование осуществляется в соответствии с общепринятыми способами. Изделия могут быть получены из подвулканизованного и неподвулканизованного латекса. Н. Павлов

19939. Задачи промышленности синтетического каучука в шестом пятилетии. Гордин М. Д., Борисович Г. Ф., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 274—279

В шестом пятилетии намечается увеличение произ-ва масляного каучука СКС-30АМ до 30—35% всего выпуска СК, расширение произ-ва каучука с повышенным содержанием стирола — СКС-50, или метилстирола — СКМС-50, а также с пониженным содержанием этих углеводородов — СКС-10 и СКМС-10. Вводятся в эксплуатацию з-ды силиконового каучука СКТ и бутилкаучука и организуется произ-во бромбутилкаучука, необходимого для бескамерных шин. Развитие произ-ва хлоропренового каучука будет осуществлено на основе введения новых технологич. процессов. Широкое развитие получит произ-во спец. латексов — карбоксилатного и парафинатного, а также новых каучуков — акрилатного, полэфируретановых и метилвинилпиридиновых. Особое значение имеет организация произ-ва синтетич. полиизопренового каучука, СКИ, не уступающего по качеству НК. В шестом пятилетии намечено проведение широкой исследовательской и производственной работы по переводу произ-ва СК на непищевое сырье, синтетич. спирты, бутан и др., использованию побочных продуктов и созданию новых каучуков. Ю. Дубинкер

19940. Развитие синтетического каучука в Великобритании. Мерфи (Synthetic rubber development in Great Britain. Murphy E. A.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 9, 801—804 (англ.)

Обзорный доклад на Международном симпозиуме по СК в Лондоне в марте 1957 г. Библ. 43 назв. Л. Золотаревская

19941. Автоматизация технологических процессов в производстве синтетического каучука. Елшин Н. Н., Селянин К. П., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 348—358

Описано автоматич. регулирование основных процессов произ-ва бутадиена на различных з-дах — приготовления шихты, получения дивинила в контактных аппаратах, конденсации, абсорбционного выделения дивинила, отгонки, ректификации, полимеризации и сополимеризации со стиролом, а также произ-ва полиизобутилена. Приведены схемы автоматич. регулирования отдельных стадий процессов. Ю. Дубинкер

19942. Аналитический контроль в производстве СК. Исакова Н. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 365—368

Обзор современных методов анализа, применяемых в произ-ве различных СК. Библ. 30 назв. Ю. Дубинкер

19943. Получение и свойства синтетического цис-полиизопрена. Болдырева И. И., Долгоплоск Б. А., Иванова Л. С., Кроль В. А., Рейх В. Н., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 391—392

В качестве катализаторов полимеризации изопрена (I) использовались триэтилалюминий (II) и $TiCl_4$. Исходный II готовили из Al и бромистого этила с по-

следующим диспропорционированием полупродукта металлич. Na. Все применявшиеся реактивы тщательно очищали от примесей, разрушающих катализатор, и от комплексообразующих в-в, влияющих на кинетику полимеризации и структуру полимерной цепи. Полимеризацию проводили в атмосфере чистого N_2 в стальном аппарате. Конц-ия изопрена в бензиновом р-ре 20—25 об.%; кол-во катализатора составляло 0,3—0,6% к весу мономера. Опыты начинались при т-ре ~ 20°, которая в ходе процесса (обычно 5—6 час.) повышалась до 40—60°. По окончании процесса реакционную массу обрабатывали спиртом и выделенный каучук сушили на вальцах. Полимеризация I чрезвычайно чувствительна к присутствию O_2, влаги и ряда примесей; получение воспроизводимых результатов возможно лишь при тщательной очистке реактивов и защите реакционной массы от попадания O_2 и влаги. Полиизопрен (III) имеет > 90% звеньев 1,4-*цис* и т-ра его стеклования лежит в пределах от —67° до —75°. Для предохранения от старения в III вводили различные ингибиторы окисления, наиболее эффективен альдоль-α-нафтиламин. Технологич. свойства III аналогичны свойствам НК; ненаполненные вулканизаты имеют сопротивление разрыву 250—280 *кГ/см²*, относительное удлинение 800%, остаточное удлинение 16% и модули 11—20 (300%) и 24—40 *кГ/см²* (500%). Ю. Дублинкер

19944. Вулканизующие системы для силиконовых каучуков. Нитцше, Вик (Vulkanisationssysteme des Silikonkautschuks. Nitzsche Siegfried, Wick Manfred), Kunststoffe, 1957, 47, № 8, 431—434, 2 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В качестве вулканизующих агентов для силиконовых каучуков применяют перекиси бензоила и 2,4-дихлорбензоила и *трет*-бутилпербензоат. Механизм вулканизации перекисями заключается в отщеплении атома H перекисным радикалом с последующим образованием этиленовых мостиков между цепями полисилоксана (I). При введении в молекулу I незначительного кол-ва винильных групп (0,05—0,2 мол.%) кол-во перекиси, потребное для вулканизации, снижается с 1,5% до 0,2—0,4%. I, содержащие винильные группы, вулканизуются перекисями *трет*-бутила и кумила и обладают повышенной эластичностью, теплостойкостью и лучшими рабочими свойствами. Остаточное сжатие, для обычного I и I, содержащего 0,[illegible]% винильных групп, равно соответственно (в %): 22 часа при 150° 45; 6,5; 22 часа при 175° 55; 7,8. I, содержащие 1—4 мол. % винильных групп, способны вулканизоваться S или тиурамом. Механич. свойства серных вулканизатов ниже, чем перекисных. Поэтому S применяют только для вулканизации смесей на основе комбинации I с другими каучуками, причем вулканизаты обладают повышенным сопротивлением действию O_3 и прямого солнечного света, улучшенным сопротивлением естественному старению и высокой эластичностью. В качестве ускорителей вулканизации применяют дитиокарбаматы Zn, Se и [illegible], шиффовы основания, тиурам и MgO. ZnO, PbO и органич. к-ты замедляют вулканизацию. I способны вулканизоваться под действием радиации. Под действием быстрых электронов с энергией 2 *Мэв* образцы толщиной 8 *мм* вулканизуются в течение нескольких секунд. Радиационные вулканизаты обладают повышенной теплостойкостью, улучшенными электрич. свойствами и меньшим остаточным сжатием. Вулканизация под действием излучения Co^{60} не рентабельна, так как требует продолжительного времени. I способны также вулканизоваться полифункциональными силоксанами под каталитич. действием органич. соединений Sn, напр., дибутилдилаурата Sn (II) при низкой т-ре. II придает резинам повышенные теплостойкость и сопротивление действию агрессивных сред. ZnO, MgO, $CaCO_3$, $CaSO_4$ и $ZnCO_3$ ускоряют вулканизацию. Под каталитич. действием II протекает конденсация I с соединениями, содержащими группу OH, идущая с выделением H_2. Следы перекиси ускоряют р-цию, в ходе которой выделяется металлич. Sn. Для восстановления применяют нитробензол в анилине, *м*-динитробензол в метилфенилендиамине или ацетофенон в фенилметилкарбиноле. При помощи вышеуказанной р-ции поликонденсации можно получать блок-сополимеры I. И. Туторский

19945. Карбоксилсодержащие каучуки. Сообщение I. Синтез карбоксилсодержащих каучуков и изучение структуры полимеров и резин. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Рейх В. Н., Журавлева Т. Г., Белоновская Г. П., Каучук и резина, 1957, № 3, 11—14

Карбоксилсодержащие каучуки (К), синтезированные сополимеризацией различных мономеров (бутадиен, изопрен) с метакриловой к-той (I), в водн. эмульсии при 5° в кислой среде и вулканизованные окислами 2-валентных металлов, дают в ненаполненных и мало наполненных смесях высокие сопротивление разрыву — 170—400 *кГ/см²* (в зависимости от типа К) и эластичность, хорошие устойчивость к тепловому старению и сопротивлению разрастанию порезов. Хим. состав полимера (II) определяется составом углеводородной фазы. При конц-ии I 0,2—1,5 вес.% 90—75% ее находится в водн. фазе, причем доля I тем больше, чем меньше ее содержание в исходной смеси и чем больше отношение водн. фазы к углеводородной; содержание групп COOH в II меняется со степенью полимеризации. При содержании в цепи 1 группы COOH на 200—300 атомов C т-ра стеклования II не изменяется; при содержании I ⩾3% т-ра стеклования несколько повышается. Особая структура вулканизационной сетки обусловливает возрастание ориентации при растяжении и прочности с повышением модуля резины. Сополимер бутадиена, стирола и I при вулканизации NaOH дал ненаполненную резину с прочностью 62 *кГ/см²*, но при повышении т-ры до 70—100° прочность падает до 0, что указывает на возможность образования «структуры» за счет взаимодействия малорастворимых в К одновалентных солей полимерной к-ты. В модельных условиях в углеводородных р-рах высокомолекулярные жирные к-ты быстро взаимодействуют с окислами Zn, Mg и Ca. Так как окиси металлов не растворимы в К, р-ция имеет гетерогенный характер. Связь между молекулами II осуществляется на поверхности макрочастиц окиси или за счет выпавших при обычной т-ре из р-ра углеводородов кристаллич. осадков основных или средних солей, образующихся при взаимодействии полимерной к-ты с макрочастицей окиси металла. А. Вавилова

19946. Производство α-метилстирола и дивинилметилстирольного каучука. Немцов М. С., Радченко И. И., Фишер С. Л. Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 306—322

Описаны методы синтеза α-метилстирола (I): каталитич. дегидрирование изопропилбензола (II); окисление II с получением гидроперекиси (III), щел. расщепление последней с образованием диметилфенилкарбинола (IV) и его каталитич. дегидратации в I (промышленный метод). Окисление II O_2 проходит под действием Mn-катализаторов, при условии высокой степени чистоты II. Выведены ур-ния скорости окисления II и относительного выхода побочных продуктов. Более выгоден процесс окисления II в присутствии малых кол-в NaOH. Примеси и Fe не мешают, не наблюдается торможения р-ции в конце окисления, содержание III в концентрате после окисления дости-

гает 96,5—97,5%. Разложение III с образованием диметилфенилкарбинола проходит в присутствии 0,4 моля NaOH на 1 моль III. IV, полученный после отделения побочных и непрореагировавших продуктов, отгоняется с водян. паром в трубчатую печь, и при 320° дегидратируется над Al_2O_3 в I, который очищается вакуумной разгонкой. В качестве инициатора сополимеризации применяют персульфат K. Эмульгаторы: дибутилнафталинсульфокислый Na и Na-соль стеариновой или парафиновой к-ты с числом атомов C 10—14. Регулятор полимеризации — диизопропилксантогендисульфид или *бис*-этилксантоген. Замедляют сополимеризацию присутствующие в I фенол (допустимый предел $\leqslant$ 0,002%) и IV ($\leqslant$ 2%); ацетофенон ($\leqslant$ 3%) влияния не оказывает. Применение в качестве инициатора III увеличивает скорость сополимеризации, но уменьшает стабильность латекса. Для получения сополимера, содержащего 25—26 вес. % I, исходная смесь мономеров содержит 34% I. Технологич. схема получения СКМС аналогична таковой для бутадиенстирольного каучука. В. Кулезнев

19947. Получение дивинил-фурилэтиленового каучука. Рейхсфельд В. О., Болдырева И. И., Сб. студ. работ Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета. Л., 1956, 112—120

С целью утилизации фурфурола исследована возможность его превращения в α-фурилэтилен (I) и полимеризации I, а также сополимеризации его со стиролом (II) и бутадиеном (III). I получен конденсацией фурфурола с уксусным ангидридом и декарбоксилированием образовавшейся α-фурилакриловой к-ты, выход 28—29%. Термич. полимеризация I идет медленнее, чем II, и приводит в зависимости от т-ры к вязкому лаку с мол. в. 10 000 или к высокополимерному твердому нерастворимому продукту. Сополимеризация I и II в эмульсии (состав эмульсии в вес. ч.: I 30, III 70, эмульгатор — парафиновая к-та или некаль — 7,5, полиамины 0,3, гидроперекись *трет*-бутилкумола 0,34, $Fe_2(SO_4)_3$ 0,005, KOH 0,3, лейканол 0,5 и водн. фаза 250) дает каучук с пластичностью по Дефо 4200 (за 32—34 часа конверсия до 60%), а с добавкой 0,1% диизопропилксантогендисульфида 3100. Вулканизация по рецепту для СКС-30А за 30 мин. дает резину с сопротивлением разрыву 337 *кГ/см²*, относительным удлинением 460%, остаточным 14%, коэф. морозостойкости при 100% растяжения 0,5 и набуханием в смеси бензин-бензол за 24 часа на 84%. ИК-спектры показали наличие фуранового кольца и двойных связей в боковой и основной цепи. При полимеризации I в эмульсии и сополимеризации I со II получены полимеры, сходные с полистиролом. З. Нудельман

19948. «Хайпалон» — новый пластик. Рейнер (Hypalon — ein neuer Kunststoff. Reiner St.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 7, 203—205 (нем.)

Краткая характеристика физ.-мех. свойств и хим. стойкости хайпалона. Л. Песин

19949. Применение хайпалона. Фуллер (Where to use hypalon. Fuller B. W.). Mater. and Methods, 1957, 45, № 1, 96—100 (англ.)

Обзор свойств и применения хайпалона. Л. Песин

19950. Применение и свойства полиакрилатных эластомеров. Рейнхардт, Суррат (Anwendung und Eigenschaften von Polyacrylat-Elastomeren. Reinhardt H., Szurrat J.), Gummi und Asbest, 1957, 10, № 8, 442, 444—446 (нем.)

Обзор. Описаны: состав, свойства и применение хайкара 4021 и 4051, вайрама, акрилона EA 5, EA 9 и BA 12, фто-эластомера IF 4 (1,1-дигидроперфторбутилакрилат). Полиакрилатные эластомеры обычно представляют собой насыщ. сополимеры алкилакрилата (большей частью этил- или бутилакрилата) с другим компонентом (акрилнитрил, хлорэтилвиниловый эфир). В качестве вулканизующей системы [illegible] ны с S или в-вами, выделяющими S, [illegible] (главным образом окись Pb) и ряд [illegible] активных в-в. Вулканизаты обладают [illegible] и водостойкостью (особенно содерж[illegible] нитрил) и устойчивостью к действию [illegible] масел, гидравлич. жидкостей на основе [illegible] фосфатов. Библ. 14 назв. А. [illegible]

19951. Уретановая губка в автомобиль[illegible] ленности. Уолш (Automotive engin[illegible] urethane foams. Walsh R. H.), Rubber W[illegible] 136, № 3, 386—390 (англ.)

Рассмотрены свойства уретановой губ[illegible] точки зрения применения ее в авто[illegible] пром-сти, главным образом для сидений. [illegible] «нагрузка — сжатие» для УГ из сложного [illegible] имеет плато и лежит ниже, чем для губки [illegible] рального латекса (ЛГ). Для сжатия УГ на [illegible] буется вдвое меньшая нагрузка, чем для ЛГ. [illegible] нение простого полиэфира полиалк[illegible] (смола теракол) и добавление в смесь 2—3% [illegible] на в виде латекса приближает свойства УГ [illegible] вам ЛГ, причем УГ в 2,5 раза легче. При [illegible] шаются способность УГ к восстановлению [illegible] тия нагрузки, гистерезисные свойства, эласт[illegible] При поджатии на 50% после 250 тыс. циклов [illegible] кратного изгиба остаточная деформация со[illegible] для УГ 10—35%, а для ЛГ 5—20%. Изгибосто[illegible] УГ можно улучшить, добиваясь более полной [illegible] низации, что достигается нагреванием в прису[illegible] влаги. Старение УГ связано с гидролизом урета[illegible] групп, ускоряемым следами к-т, щелочей, [illegible] гидрофильных компонентов. Должный контро[illegible] пенообразованием и применение гидрофобного [illegible] эфира обеспечивает длительную (до 20 лет) [illegible] УГ. УГ из простых и сложных полиэфиров усто[illegible] при т-ре ~ 115°. Весьма перспективен слоистый [illegible] риал, где УГ прослоена виниловым полимером, [illegible] гой, тканью или металлом. И. Ш[illegible]

19952. Введение минерального масла в смеси [illegible] турального каучука, усиленные синтетическими [illegible] лами. Ройо (Extension con aceite mineral del caucho natural reforzado con resinas sinteticas. Royo J.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 1, 97—100 (исп.; рез. англ.)

Приведены предварительные результаты введения минер. масла в смеси из НК, усиленные анилиноформальдегидной смолой. Введение масла снижает модули и сопротивление разрыву и повышает относительное удлинение вулканизатов. Смолу и масло вводили в стадии латекса. И. Шмурак

19953. Роль двусернистого водорода в процессе вулканизации. Тинякова Е. И., Хренникова Е. К., Долгоплоск Б. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 9, 1152—1154

Для подтверждения предложенного механизма вулканизации каучука S в присутствии ускорителей, идущей через стадию образования двусернистого (I) или многосернистого (II) водорода [ускоритель $+ S_8 \rightarrow HSH$ (или HS_8H)] с распадом последних на радикалы SH, инициирующие вулканизацию, проведено исследование взаимодействия I или S и ускорителя с α-олефинами. Р-ция идет без выделения H_2S, что обусловлено улавливанием промежуточных продуктов распада (радикалов SH) непредельными соединениями. Р-ция S и моноэтаноламина (III) (ускоритель) в р-ре этилбензола приводит к выделению 80% от теор. H_2S. При взаимодействии I с α-пентеном при 50° в течение 15 час. образуется 62% диамилмоно-, 12,1% -ди- и 22% -трисульфида. S с III в α-пентене при 13[illegible]° за 10 час. дает 28,6% диамилмоно- и 30%-дисульфида. Выделенные в-ва охарактеризованы по т-рам кипения, показателям преломления, уд. весам, мол. весам и [illegible]

…ализу. I с т. кип. 75° получали фрак… разгонкой II. Р-ции с олефинами про…ных ампулах в атмосфере N_2. З. Н.

…ние холодной вулканизации. 3. …структурирования при холодной вулка… …симото, Йосикава (冷加硫反應に… 第3報. 冷加硫に於ける網目形成反應 につい… 吉川靜郎), 日本ゴム協會誌, Нихон …, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 11, (японск.; рез. англ.)

…холодной вулканизации каучука с S_2Cl_2 …на две стадии: 1) адсорбции или хемо… 2) р-ции структурирования. Скорость …чиняется параболич. закону, аналогично …таллич. поверхности. Предложена кон…ющая количественно оценить действие …ускорителей. Предыдущее сообщение см. …, 35804. З. Нудельман

…вулканизации натурального каучука. 1. Из…вязкости растворов натурального каучука …м серы и тетраэтилтиурамдисульфида. …вязкости сквалена под действием серы …урамдисульфида. 3. Вулканизация на… каучука тетраметилтиурамдисульфидом. …уро, Исибаси, Вада (天然ゴムの加硫反…て. 第1報, 第2報, 第3報. 箕浦有二, 石橋嘉…), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, …Rubber Ind., 1956, 29, № 12, 1041—1044; …; 1047—1049; 1108—1109 (японск.; рез.

…вали изменение вязкости р-ров НК в бен… присутствии S, тетраэтилтиурамдисульфида …ние S и I вместе. При нагревании р-ра НК …ере N_2 при 120° вязкость снижалась, при …и S вязкость снижалась больше, в соответ… с р-цией распада, и спустя некоторое время …лось образование геля одновременно с р-цией …рования. При совместном действии S и I …снижалась быстро и значительно, гелеобразо…ние было очень сильным и р-ция структурирования …но ускорялось. При добавлении к р-ру НК толь…о снижение вязкости было гораздо заметнее и обра…зования геля не наблюдалось, однако вязкость сни…жалась не пропорционально конц-ии I, что говорит о наличии некоторого структурирования и в этом случае.

II. При действии на сквален S и I в N_2 при 150° повышалась вязкость и наблюдалось структурирование. Образование структуры, вызванное S, сильно ускорялось в присутствии I, который даже без S вызывает увеличение вязкости вследствие радикальной вулканизации самим I и вулканизации S, образующейся при разложении I, при этом образуется тетраэтилмочевина. Применение в р-ции со скваленом при 150, 180 и 200° диэтилдитиокарбамата Zn не дало увеличения вязкости.

III. Исследовали также вулканизующее действие тетраметилтиурамдисульфида (II). Проводили измерения сопротивления разрыву, относительного удлинения, твердости и набухания параллельно с определением кол-ва свободной и связанной S. Общая S была меньше теоретич. величины. Число поперечных связей в вулканизатах с II вдвое меньше, чем в вулканизатах с S. Вулканизаты с II давали сильное выцветание; из бензольного экстракта выделена тетраметилмочевина с т. пл. 78°. З. Нудельман

…956. **Применение антиоксидантов и антиозонантов в покрышках и камерах.** Бейкер (Use of antioxidants and antiozonants in tires and tubes. Baker D. E.), Rubber Age, 1957, 81, № 4, 625—626 (англ.)

Перечислен ряд антиоксидантов (I) и антиозонантов (II), применяемых для защиты покрышек (каркаса, белых и черных боковин, протектора и флепа) и камер пассажирских, грузовых шин и шин с.-х. орудий от окисления и разрушения O_3 воздуха; дозировки I и II в зависимости от типа используемого каучука (НК, неопрена, бутилкаучука) и условий работы шин. А. Вавилова

19957. **Применение антиоксидантов и антиозонантов в формованных и шприцованных изделиях.** Дейвис (Use of antioxidants and antiozonants in molded and extruded goods. Davis A. R.), Rubber Age, 1957, 81, № 4, 627—630 (англ.)

Приведены классификация и ф-лы антиоксидантов (I) и антиозонантов (II), применяемых для защиты формованных и шприцованных изделий из различных типов каучука (НК, неопрена, бутадиенстирольного и нитрильного); даны дозировки I и II и условия применения. А. Вавилова

19958. **Применение антиоксидантов и антиозонантов в изоляции проводов и кабелей.** Мак-Кормак (Use of antioxidants and antiozonants in wire and cable. McCormack C. E.), Rubber Age, 1957, 81, № 4, 631 (англ.)

Описано применение антиоксидантов и антиозонантов во внутренней (НК, бутадиенстирольный, бутилкаучук) и наружной (неопрен) изоляции кабелей и проводов для защиты от окисления, теплового и светового старения и действия O_3 как из воздуха, так и образующегося при коронных разрядах в кабелях высокого напряжения. А. Вавилова

19959. **Оборудование для литья резин под давлением.** Торнер Р. В., Каучук и резина, 1957, № 5, 11—16

Рассмотрены конструкции современных отечественных и иностранных машин для изготовления резинотехнич. изделий методом литья под давлением. Подробно описаны применяемые в американской практике червячные литьевые полуавтоматы. На основании сопоставления технико-экономич. особенностей плунжерных и червячных литьевых машин показано преимущество последних. Приведены схемы ряда автоматов, позволяющих полностью автоматизировать процесс изготовления резинотехнич. изделий. Р. Т.

19960. **Применение искусственной гуттаперчи в обувной промышленности.** Алексеенко В. И., Благовестов Б. К., Бугославская Л. А., Жувикина А. И., Захарченко П. И., Мишустин И. У., Ниспевич Е. А., Легкая пром-сть, 1957, № 6, 18—20

Новый тип полихлоропренового каучука наирит А по хим. строению близок к гуттаперче: он более прочен, чем наирит и гуттаперча (180 *кГ/см²*) и обладает высокой адгезией к резинам на основе СКБ, СКС-30 и наирита. На основе наирита А разработан обувной клей для крепления резиновых подошв к верху обуви и для других операций обувного произ-ва, заменяющий клеи на основе гуттаперчи и перхлорвинила. Смесь готовят на вальцах. Так как наирит А быстро кристаллизуется и жесткость его при этом резко повышается, то рекомендуется растворять его немедленно после вальцевания. Растворение ведут в избытке р-рителя (смесь этилацетата и бензина 1 : 1) при 30—33°. Перед приклеиванием нанесенные ранее на соответствующие поверхности и высушенные клеевые слои разогревают: 40—60 сек. при 180°, 60—90 сек. при 150° или 10 мин. при 110°. Можно склеивать детали при неполном высушивании клеевой пленки. После наложения склеиваемых деталей их помещают в прессекцию на 15 мин., давл. 3—3,5 *ати*. Применение этого слабо полярного клея не требует предварительной обработки резиновых подошв хим. реагентами. Адгезия клеевой пленки к низу и верху обуви обусловливается, вероятно, электростатич. си-

Заказ 156

лами притяжения. Показатели прочности склеивания зависят от пределов прочности совмещенных полимеров адгезива и каучука резиновых подошв.
М. Монастырская

19961. Применение синтетических каучуков в антикоррозионной технике. Лабутин А. Л., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 359—365

Обзор применения резин и эбонита из отечественных СК: СКБ, СКС-30, СКС-85, СКС-90, СКН-26, СКН-40, хлоропренового, полиизобутилена, бутилкаучука и тиоколов, а также различных иностранных СК в качестве защитных покрытий. Библ. 70 назв.
Ю. Дубинкер

19962. Новое в области химического анализа наполнителей в вулканизатах. Гландер (Neues zur chemischen Analyse von Füllstoffen in Vulkanisaten. Glander Fr.), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 8, WT201—WT204 (нем.)

Описан метод определения сажи и ZnO вместе и отдельно в вулканизатах НК, буна S3, буна SS и бутилкаучука. Навеску (~150 *мг*) нагревают 20 мин. в кварцевой трубке, в токе H_2, в печи при 950°, после чего охлаждают в токе H_2 и в эксикаторе и взвешивают (W_1). Затем в печи при 950° сжигают сажу и после охлаждения в эксикаторе взвешивают (W_2). Процент «сажи» (W_1—W_2) 100/А (А — навеска резины). В полученные результаты вносят поправку, зависящую от вида каучука и сажи. Разность содержания остатков, полученных при проведении указанного определения при 550 и 950°, дает содержание ZnO. Метод позволяет также определить сорт сажи в резине.
М. Монастырская

19963. Идентификация наполнителей в вулканизатах. Эндтер (Die Identifizierung von Füllstoffen in Vulkanisaten. Endter Friedrich), Kautschuk und Gummi, 1955, 8, № 12, WT302—WT306 (нем.)

Для определения сажи резину подвергают пиролизу 3 часа в вакууме при 600° в тигле, подвешенном в нагреваемой трубе, и сажу идентифицируют в электронном микроскопе. Если возможно получить срез вулканизата на микротоме, то необходимость пиролиза или другой обработки вулканизата отпадает. Идентификация затрудняется в случае наличия смеси наполнителей. Для идентификации неорганич. наполнителей применим рентгенографич. метод, который, однако, ограничен кристаллич. наполнителями (ZnO, MgO, $Mg(CO_3)_2$, $CaCO_3$ и т. д.), и неприменим для аморфных наполнителей (напр., аэросил). Преимущества рентгеновского метода состоят в том, что для идентификации достаточно 100—200 *мг* в-ва, и нет необходимости в выделении наполнителя, которое желательно, однако, в случае сложных наполнителей. Разложение резин можно производить сухой перегонкой, применимой и для силиконовых каучуков. Описана техника рентгенографич. анализа вулканизатов. З. Нудельман

19964. Исследование резины и порошкообразных ингредиентов путем дифракции рентгеновских лучей. (II). Количественный анализ наполнителей в резиновых смесях методом сожжения. Йокояма, Хагино, Хирата, Хасидзумэ (ゴム～粉體系のX線的研究. 第2報. 灰化によるゴム中の充塡劑の定量分析. 横山崇, 萩野友治, 平田好顯, 橋詰源藏), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 5, 345—349, 402 (японск.; рез. англ.)

Резиновую смесь сжигают и определяют состав золы рентгенографически. Предложенный метод проще обычных аналитич. методов и дает хорошие результаты при определении ZnO, $CaCO_3$, $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$ (сожжение ведется 2 часа при 950°). При наличии в смеси TiO_2 сожжение необходимо вести при 600° во избежание р-ции TiO_2 с другими наполнителями. При сожжении резин, содержащих мел, образуется $CaSO_4$, содержание которого также зависит от степени вулканизации. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 72800.
И. Туторский

19965. Определение цинка в резиновых смесях. Эльман (Zinkbestimmung in Gummiwaren. Oehlmann F.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 5, 183—184 (нем.)

Навеску резины сжигают в фарфоровом тигле, прокаливают остаток в муфеле при 750°, растворяют в конц. HCl с добавкой конц. H_2O_2 и фильтруют. При содержании в смеси SiO_2 перед фильтрованием р-р выпаривают досуха для разрушения геля кремневой к-ты. Фильтрат и промывные воды пропускают через колонку 14 × 2 *см*, заполненную адсорбентом Вофатит L150 (РЖХим, 1956, 19485), промывают 150 *мл* 3 М HCl и элюируют 100—150 *мл* 0,05 М HCl. Содержание Zn в элюате определяют путем титрования 0,05 М р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$ в присутствии дифениламина (Urbasch, Chem.-Ztg, 1922, 46, 54). И. Туторский

19966 П. Получение клеев из синтетических латексов с инверсией фаз под действием защитного коллоида и органического растворителя. Фрайлинг (Production of adhesives and adhesive bases from synthetic rubber latex by causing phase inversion with a protective colloid and adding organic solvent. Fryling Charles F.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2739954, 27.03.56

В конц. латекс (60—90%), полученный с применением мыла в качестве эмульгатора, вводят необходимое кол-во защитного коллоида и органич. р-рителя, в результате чего происходит расслоение латекса и образование р-ра полимера в р-рителе. Кол-во защитного коллоида (альбумина) составляет 0,1—8 вес. ч. на 1 ч. мыла, примененного при полимеризации, или 0,5—35 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера, а кол-во р-рителя — 4 объема на 1 объем латекса. Пример. Смесь (в вес. ч.) бутадиена 70, стирола 30, воды 30, олеата К 5 и алифатич. третичных меркаптанов (C_{12}, C_{14} и C_{16} в соотношении 3 : 1 : 1) 0,3 перемешивают 30 мин. при 50°, вводят 0,26 ч. гидроперекиси трет-бутилизопропилбензола (в виде 20%-ного р-ра в стироле) и р-р активатора (0,20 ч. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в воде, вводят в р-р 0,27 ч. $K_4P_2O_7$ и нагревают смесь 40 мин. при 60°) и полимеризуют 48 час. Латекс, содержащий 62% полимера, смешивают с 20% порошкообразного альбумина; к полученному гомог. р-ру добавляют 4-кратное кол-во толуола. После стояния отделяют водн. слой и получают прозрачный р-р каучука. А. Жданова

19967 П. Изделия из вспененного латекса (Foamed latex products) [Dunlop Rubber Co. Ltd.]. Англ. пат. 729570, 11.05.55

Для улучшения свойств губчатых изделий из натурального латекса во вспененную смесь, содержащую ZnO и желатинирующий агент замедленного действия (Na_2SiF_6), вводят органич. соединение, содержащее OH-группу в карбоциклич. ядре (напр. α- или β-нафтол) в кол-ве, вызывающем повышение pH желатинирования на ⩾ 0,3 (обычно, 0,5—2 вес. % на каучук). Упомянутое соединение вводят в латекс после введения вулканизующей группы, части мыла и созревания в течение 1—3 дней вместе с остальной частью мыла. Смесь вспенивают на $^4/_5$ конечного объема, вводят 3% ZnO, доводят до полного объема и прибавляют 0,6—0,8% Na_2SiF_6. pH желатинирования составляет ~9.
И. Шмурак

19968 П. Пленка из гидрохлорида каучука, содержащего диалкильный простой эфир. Торнтон (Rubber hydrochloride film containing a dialkyl

ether. Thornton Max H.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2744077, 1.05.56

Для уменьшения паропроницаемости пленки из гидрохлорида каучука (ГК) в нее вводят твердый при ~20° диалкильный эфир (I), содержащий ⩾8 атомов С в каждой алкильной группе. Пленку пластифицируют: 1) с помощью в-в, увеличивающих растворимость I в ГК и 2) в-в, улучшающих физ. свойства пленки: гидрированных терфенилов, хлорированного парафина, алкоксилалкилфосфатов, дибутилфталатов, гидрированного абиетата или кумароновых, инденовых или кумарониндeновых смол; бутилфталата, эфиров гидрированной абиетиновой к-ты, алкиларилфосфатов или диалкиловых эфиров алифатич. дикарбоновых к-т, содержащих ⩾6 атомов С в алифатич. цепи. В-во, увеличивающее растворимость, и в-во, улучшающее физ. свойства, представляют собой различные соединения; их берут в отношении от 2 : 1 до 1 : 2.

М. Лурье

19969 П. **Способ растворения синтетического каучука в битумах.** Валла, Прево (Procédé de dissolution du caoutchouc synthétique dans les bitumes. Valla L., Prévost E.) [Esso Standard (Soc. An. Française)]. Франц. пат. 1120244, 3.07.56

Для получения однородных р-ров СК в битумах прямой гонки или окисленных, СК частично деполимеризуют обработкой на вальцах, механич. измельчением или простым нагреванием, растирают с измельченным в порошок асфальтом при 20—30°. Далее прибавляют битум, нагретый до 102—160°, предпочтительно при 140—150°, продолжая все время размешивать. СК с твердым битумом с пенетрацией при 25° по ASTM, предпочтительно ниже 20, нагревают до достаточно высокой т-ры, лучше всего 330—350°. Для прекращения дальнейшей деполимеризации к р-ру прибавляют определенное кол-во того же битума, нагретого до более низкой т-ры, напр. до 90—100°. Полученный таким образом маточный р-р можно довести до содержания в нем битума до 50 вес. %, независимо от т-ры битума в пределах 100—150°. Пример. К 200 *г* битума с пенетрацией 10/20 по ASTM, нагретого до 300°, прибавляют 200 *г* бутилкаучука, нарезанного на куски по 50—100 *г*. В течение 3 мин. т-ру смеси повышают при помешивании до 320°; конц-ию р-ра доводят до 10% содержания бутилкаучука прибавлением деасфальтированного битума, нагретого до 140°. Наполненный битум имеет т-ру размягчения по Билль-Анно 71,8°, пенетрацию при 25° по ASTM 50. Полученный маточный 50—10%-ный р-р очень легко растворяется в битумах прямой гонки или окисленных простым нагреванием до 100—150°.

М. Лурье

19970 П. **Вулканизация полиизобутилена.** Вайол (Curing of polyisobutylene. Viohl Paul) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2748104, 29.05.56

Степень вулканизации смесей из полиизобутилена с сажей или минер. наполнителями увеличивается (по возрастанию модулей) с добавлением к вулканизующей группе (⩾0,1% S и 2—7% перекиси *трет*-бутила) ⩾ 0,5% хинондиоксима, *n*-динитрозобензола или поли-*n*-динитрозобензола. Пример. Физ.-мех. показатели сажевых резин из полиизобутилена, вулканизованных без добавки и с добавкой 2 вес. ч. хинондиоксима, равны соответственно: сопротивление разрыву (в *кГ/см²*), 82,8; 85,4; модуль (300%) (в *кГ/см²*), 12,3; 22,2; модуль (500%) 30,6; 54; относительное удлинение (%), 850, 730.

И. Туторский

19971 П. **5-карбалкокси-4-алкил-2-тиазолилмеркапто-s-триазины.** Д'Амико (5-carboalkoxy-4-alkyl-2-thiazolylmercapto-s-triazines. D'Amico John J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2733243, 31.01.56

Триазины общей ф-лы RC = NCR = NCR = N, (R = —S—C=NC(R′)=C(COOR″)—S, R′ и R″—алкил, алициклил или аралкил, преимущественно алкил с 1—4 атомами С) (ускорители вулканизации НК) получают конденсацией 1 моля хлористого цианура (I) с 3 молями щел. металлич. соли 5-карбалкокси-4-метил-2-тиазолтиола. Пример. К р-ру 50,9 *г* 5-карбэтокси-4-метил-2-тиазолтиола и 14 *г* KOH в 400 *мл* ацетона прибавляют в течение ~ 10 мин. р-р 15,4 *г* I в 250 *мл* ацетона, вследствие экзотермич. р-ции в течение 2 мин. т-ра повышается с 25 до 40°, нагревают 4 часа при 55—56°, охлаждают до 25°, отфильтровывают, промывают водой, сушат при 50° и получают 2,4,6-*трис*-(5-карбэтокси-4-метил-2- тиазолилмеркапто)-s-триазин, выход 67%, т. пл. 202—204° (из бзл.).

В. Уфимцев

19972 П. **Неслеживающиеся ингредиенты и способ их приготовления.** Крид (Leicht schüttbare Zubereitungen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Creed Kenneth Everett, jun.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 945956, 19.07.56

Гранулированный бензотиазолилдисульфид (I) получают нагреванием водн. кашицы I при т-ре 85—100°, предпочтительно 90—100°, в присутствии ⩽10% воскообразных в-в, напр., стеариновой к-ты (II). pH должен быть ⩽7, предпочтительно < 6. Пример. I получают окислением 9%-ного водн. р-ра Na-соли меркаптобензотиазола (III), причем выделять образующийся I не обязательно. Окисление ведут пропусканием Cl_2. Образующуюся по окончании р-ции кашицу I подкисляют HCl до pH 5, что ускоряет агломерирование при добавлении II. II добавляют ~5% от общего веса смеси, которую нагревают затем при 80—100° и сильном перемешивании до образования гранул. Обычно через 3—6 час. получают частицы, проходящие через сито 235 меш. Смесь быстро охлаждают, фильтруют, промывают и сушат.

З. Нудельман

19973 П. **Вулканизующийся серой каучук, стабилизированный продуктами реакции дихлорида алкиларилоксифосфора со вторичным амином.** Билл (Sulfur vulcanizable rubber stabilized with a reaction product of an alkylaryloxy phosphorus dichloride and a secondary amine. Bill John C.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2751371, 10,06.56

В качестве не изменяющего цвета стабилизатора применяют продукт р-ции дихлорида алкиларилоксифосфора (2—4 моля на каучук) с неароматич. (алифатич. или гетероциклич.) амином (1 моль). Стабилизаторами могут быть продукты р-ции диизопропиламина с дихлоридом 2,4-ди-*трет*-бутил-5-метилфеноксифосфора или с дихлоридом нонилфеноксифосфора или же пиперидина с дихлоридом 2,4-ди-*трет*-бутил-5-метилфеноксифосфора.

М. Лурье

19974 П. **Диафрагма и материал для ее изготовления.** Коффи (Diaphragm and material for making same. Coffey Irven E.) [Carter Carburetor Corp.]. Пат. США 2734009, 7.02.56

Диафрагму с высоким сопротивлением многократным деформациям изгиба изготовляют из чефера (8 нитей/*см*), имеющего одинаковое сопротивление разрыву во всех направлениях. Отдельные нити ткани обложены, но не пропитаны СК, образующим сплошное покрытие и механически связывающим нити. Покрытие имеет выступы, диаметром не менее толщины поверхностного слоя, которые проходят через отверстия ткани, прочно захватывая нити. Концы каждого выступа имеют ребристые головки и прочность скрепляющего их поверхностного слоя каучука такова, что отделение его не влечет за собой выдергивания выступов из ткани.

М. Пасманик

19975 П. **Комбинированные слоистые прокладки, стойкие к воздействию углеводородов.** Форд, Гей-

лард (Matériau stratifié et joint résistant aux hydrocarbures obtenu à l'aide de ce matériau. Ford Charles J., Gaylard Philip E.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Франц. пат. 1108236, 10.01.56

Слой нержавеющей стали толщиной 0,05—0,125 *мм* располагают между двумя слоями эластомера толщиной 0,2—0,8 *мм* (полихлоропрена или сополимера бутадиена и акрилнитрила). Последний при пребывании в течение 4 дней в смеси толуола (30 вес. %) и изооктана (70 вес. %) набухает на ⩽200% и теряет в весе ⩽20% после 3 дней при 70° и 4 дней погружения в изооктан. Г. Марголина

См. также: Синтетич. латекс, пропитка ткани 18473; произ-во иск. кожи 20201. Синтетич. латекс 19881. Латексно-цементные смеси 18330. Латекс. смеси со смолами 19809. Хлоркаучук 18338, 19911, 19936. Применение каучука для модификации пластмасс 19787. Полихлоропрен 20227. Изопреновый каучук 20245. Полиизобутилен 18330, 20240, Кель-F 19812. Ползучесть 20222. Прочность 20223. Адгезия 17233, 20229. Клеи 19809. Белый наполнитель 19929. Вулканизация 17289. 20246. Каптакс, определение 17664. Микропористый эбонит 17294. Защита от коррозии 18338, 19911. Пропитка кожи 20199

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

19976. Современные проблемы искусственного волокна. Пакшвер А. Б., Природа, 1956, № 9, 57—60

Краткий обзор докладов, посвященных н.-и. работе и перспективам развития пром-сти искусств. волокна в СССР и странах народной демократии, заслушанных на совещании, состоявшемся в Москве с 12 по 21 апреля 1956 г. Г. Смирнова

19977. Перспективы развития синтетических волокон. Содей (Synthetic fibres. The future. Soday Frank J), Chem. Engng. Progr., 1957, **53**, № 6, 307—310 (англ.)

Обсуждаются последние достижения и перспективное направление работ по получению волокнообразующих полимеров и технологии произ-ва, крашения и отделки синтетич. волокон (СВ), а также расширение областей их применения. Наиболее актуальными направлениями работ автор считает получение и исследование изотактич. и привитых полимеров и полимеров на основе винилиденцианида и тетрафторэтилена; изучение процессов радиационной полимеризации; освоение новых методов прядения, а именно: прядения дисперсий неплавких и нерастворимых полимеров, прядения распылением и вытягиванием расплава или пасты полимера без применения фильер; усовершенствование процессов крашения в массе и придания СВ антистатич. свойств. Перспективными областями применения СВ в технике автор считает изготовление искусств. мехов, спец. брезентов и тентов, арматуры и наполнителей для пластмасс, произ-во разборных надувных построек, резервуаров и цистерн для хранения твердых, жидких и газообразных продуктов и др. Р. Муромова

19978. Синтетические волокна. Травничек (Chemická vlákna. Trávníček Zdeněk), Textil, 1956, **11**, № 10, 293—295 (чешск.)

Алфавитный список вырабатываемых в настоящее время синтетич. волокон с указаниями их хим. состава, выпускающих фирм и формы выпускаемого волокна (штапельное волокно, шёлк, щетина и т. д.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 21213. З. Бобырь

19979. Ознакомление с новыми волокнами. Идентификация. Применение в смесках. Жакмар (Connaissance des fibres nouvells. Identification — Utilisation en mélange. Jacquemart J.), Rev. text., 1957, **56**, № 5, 293—302 (франц.)

Приведены данные по произ-ву природных и синтетич. волокон во всем мире и во Франции до 1955 г. Перечислены методы идентификации волокон и их основные свойства. Высказаны соображения относительно целесообразности смески природных и синтетич. волокон. Библ. 11 назв. С. Савина

19980. К вопросу о технологии полиакрилонитрильного волокна нитрон (нитрилон). Роскин Е. С., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 1030—1041

Исследована полимеризация акрилонитрила в эмульсии и в водн. р-рах, инициированных окислительно-восстановительной системой: $K_2S_2O_8 — Na_2S_2O_4$. Определена кинетика статич. полимеризации акрилонитрила (р-ция проводится без перемешивания, нагревания или спец. охлаждения pH среды регулировали добавкой H_2SO_4). Исследовано влияние размешивания, начальной т-ры и конц-ии компонентов на скорость полимеризации, выход полимера и его мол. вес (по измерениям вязкости). Выход полимера и скорость р-ции возрастают с повышением начальной т-ры р-ции. С повышением скорости перемешивания выход продукта снижается. Мол. вес полимера резко возрастает при понижении конц-ии $K_2S_2O_8$ и H_2SO_4. Рассмотрены р-ции образования активированного комплекса и механизм р-ции полимеризации акрилонитрила. Исходя из предложенного ур-ния кинетики полимеризации, рассчитаны значения начальной и максим. скоростей р-ции. Тормозящее влияние размешивания объясняется повышением скорости обрыва, связанной с увеличением скорости процессов коалесценции частиц полимера, содержащих растущую полимерную цепь. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 16439. С. Зеликман

19981. Полиаминотриазолы. Ринке (Polyaminotriazole. Rinke Heinrich), Kunststoff-Plastics, 1957, **4**, № 1, 5—6 (нем.)

Для получения волокнообразующих полиаминотриазолов (I) поликонденсацию дикарбоновых к-т проводят в присутствии избытка гидразина. Лучшие результаты получают при использовании дикарбоновых к-т с 6—10 атомами С. I из себациновой к-ты и гидразингидрата дает прочные волокна, вытягиваемые на холоду. Свойства этих волокон мало отличаются от свойств найлона 66. С возрастанием длины цепи дикарбоновой к-ты т-ра плавления и растворимость в воде соответствующих I понижается. В отличие от других продуктов поликонденсации I устойчивы к гидролизу. Волокна легко окрашиваются кислотными и дисперсионными красителями. С. Зеликман

19982. Основные сведения о прядении из раствора. Текучесть раствора и способность к нитеобразованию. Оноги (溶液紡絲に關する基礎的知見. 糸液の流動性と曳糸性. 小野木重治), 纖維學會誌 Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 3, 165—170 (японск.)

Обзор методов исследования свойств прядильных вискозных р-ров и р-ров поливинилового спирта. Приведены данные о зависимости текучести вискозного р-ра от содержания в нем NaOH и целлюлозы, а также о связи свойств р-ра и качества получаемых волокон. Библ. 21 назв. Ким Хван

19983. Проблема поливиниловых волокон. Кирмайер (Problema fibrelor polivinilice. Kirmaier G.), Rev. chim., 1957, **8**, № 5, 349—352 (рум.)

Рассматривается возможность произ-ва в РНР поливиниловых волокон, главным образом из поливинил-

вого спирта, а также пути улучшения свойств этих волокон. С. Савина

19984. **Улучшение свойств полимеров и сополимеров акрилонитрила. Часть 4. Сомерс** (Polymer progress 1956 series. Part 4. Improved polymers and copolymers of acrylonitrile. Somers J. A.), Man — Made Text., 1956, 33, № 391, 49—50 (англ.)

Устойчивость волокон и пленок из полимеров и сополимеров акрилонитрила (I) к старению под действием света и высоких т-р повышается при введении в прядильные р-ры стабилизаторов, являющихся производными β-гидрокситретичных аминов, гидроксиэтилформамида и ацетамида, N-алкилгидроксиацетамида. Пленки, полученные при введении в р-р 15% стабилизатора, после 450 час. облучения на фадеометре приобретают лишь слабую окраску и сохраняют первоначальную гибкость, в то время как нестабилизированные пленки становятся коричневыми и хрупкими. Улучшения накрашиваемости акриловых волокон кислотными красителями достигают, получая сополимеры I с небольшими кол-вами сульфоновых эфиров ненасыщ. спиртов общей ф-лы $CH_2{=}C(R)-R'-O-SO_2-R^2$ (где R — атом H, $-CH_3$; $-R^1-$ метиленовая группа; R^2 — арильный остаток) и последующей обработкой получаемого сополимера аммиаком, первичным, вторичными или третичными аминами. Одним из таких мономеров является аллил-*n*-толуолсульфоновый эфир. Введение небольших кол-в (до 10%) второго мономера — метилакрилата, стирола, винилацетата в состав сополимеров I улучшает растворимость последних в водн. и спирт. р-рах неорганич. солей. Введение в состав сополимеров I мономеров с функциональными группами основного характера часто приводит к снижению стабильности получаемых сополимеров и изменению окраски. Введение в полимеризационную смесь небольших кол-в малеиновой к-ты (5%) предотвращает пожелтение сополимера и повышает его термостабильность. Для введения в состав сополимеров I групп основного характера сополимер, содержащий эфирные группы, способные к омылению, напр., сополимер I и метилакрилата, обрабатывают четвертичными аммониевыми соединениями, напр. β-аминоэтилтриэтиламмонийхлоридом, или третич. аминами. При проведении сополимеризации I с мономером, значительно отличающимся по активности от I, равномерные по составу сополимеры получают, растворяя менее активный мономер в таком р-рителе, в котором растворимость более активного мономера ограничена. По мере израсходования активного мономера новые его кол-ва переходят в р-р и вступают в сополимеризацию с малоактивным мономером. Таким способом получены сополимеры I с амидами α-β-олефиновых к-т, напр. N-метилакриламидом, N-этилакриламидом и N-*трет*-бутилакриламидами. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 75762. Ю. Васильев

19985. **Исследование влияния средней степени полимеризации и концентрации целлюлозы в вискозном растворе на некоторые физические свойства гидратцеллюлозных волокон. Сообщение 2. Кларе** (Untersuchungen über den Einfluß des Durchschnittspolymerisationsgrades und der Zellstoffkonzentration in der Viskose auf einige physikalische Eigenschaften von Celluloseregeneratfasern. 2. Mitt. Klare Hermann), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 7, 262—267 (нем.; рез. русск., англ.)

Получены вискозы с различным содержанием целлюлозы (I) и различной степенью полимеризации (СП) I. СП регулировалась временем предсозревания щел. I. Формование волокна проводилось с различной вытяжкой (титр постоянный) и строился график: прочность — удлинение. Показано, что прочность волокна, полученного в различных условиях, непосредственно зависит от СП I. Этот вывод справедлив независимо от того, производилась ли вытяжка волокна в пластификационной ванне или без нее. С повышением конц-ии I в вискозе наблюдается максимум прочности волокна в интервале конц-ий 6—8%. Значение прочности волокна в этом интервале конц-ии I зависит от СП I в волокне. Повышением конц-ии I в вискозе нельзя компенсировать потерю прочности волокна, связанную с увеличением степени деструкции I. Относительная прочность волокна с узелком незначительно повышается с возрастанием конц-ии I в р-ре. Часть I см. РЖХим, 1957, 46425. С. Зеликман

19986. **О получении вискозных растворов при воздействии на целлюлозу различных щелочей. Бартунек** (Über die Viscosierung von Cellulose mit verschiedenen Alkalien. Bartunek Richard), Das Papier, 1955, 9, № 11-12, 254—262 (нем.; рез. англ., франц.)

Целлюлоза (Ц) мерсеризуется KOH и LiOH и образует ксантогенаты; однако эти ксантогенаты не полностью растворимы в этих щелочах. Максим. набухание листов из хлопковой Ц в р-ре NaOH — 400% при 8—9% NaOH; в р-ре KOH три максимума: 170% (7—8% KOH), 200% (28% KOH) и 600% (50% KOH); в р-ре LiOH максим. набухание < 300% при 5% LiOH. Отмечено, что основание тогда является наиболее активным агентом набухания и соответственно вызывает наибольшее растворение ксантогената, когда в нем присутствуют в достаточном кол-ве гидратированные щел. комплексы-ионгидраты. Такими комплексами являются: $Na^{+}OH^{-}\cdot 18H_2O$ (8—9% NaOH или 2,2—2,5 н.); $K^{+}OH^{-}\cdot 8H_2O$ (25—30% KOH или 5,6—6,8 н.); $Li^{+}OH^{-}\cdot 12$ или 20 H_2O (5% LiOH или 2,2 н.). А. Яшунская

19987. **Диацетат и триацетат целлюлозы. Зиппель** (Diazetat und Triazetat. Sippel A.), Chemisch reiniger und Färber, 1957, 10, № 15, 240—242, 244 (нем.)

Кратко описаны методы получения ацетатного (АВ) и триацетатного волокон (ТВ). Указаны р-рители для АВ и ТВ. ТВ значительно труднее растворимо, чем АВ. Оба типа волокон не растворимы в CCl_4, спирте, C_6H_6, ксилоле, CS_2. Различия в технологич. процессе получения волокон обусловлены их различной растворимостью. Оба типа волокон могут быть получены как по сухому, так и по мокрому методам. В качестве р-рителя для ТВ применяют смесь метиленхлорида со спиртом. Как АВ так и ТВ обладают очень хорошим грифом. При сопоставлении модуля эластичности и эластич. свойств различных волокон обнаружено большое сходство ацетатных волокон и шерсти, теплопроводность этих волокон также очень близка. К числу преимуществ ТВ относится его высокая термостойкость; разрывная прочность волокна после хранения в течение 14 дней при 130° снижается только на 32%. Благодаря высокой термостойкости, крашение ТВ можно проводить при повышенной т-ре. С. Зеликман

19988. **Фибролан, новое искусственное белковое волокно. Клейн** (Fibrolan, eine neue künstliche Eiweissfaser. Klein K.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 8, 771—774, 6 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Метод получения казеина и волокна фибролан (Ф). Наиболее распространен мокрый метод получения волокна. 18—20%-ный р-р казеина в едком натре выпрядают в ванну, содержащую H_2SO_4 и Na_2SO_4 или $Al_2(SO_4)_3$, NaCl и CH_2O. При последующей обработке используют холодный или горячий р-ры CH_2O. Ф используют в смеси с вискозным шелком, хлопком, шерстью и другими волокнами. Многие свойства Ф сходны с шерстью. Наилучшими свойствами обладают ткани, полученные из смеси, состоящей из 33,33%

фибролана и 66,67% хлопка или вискозного шелка. Сопоставлены физ. и хим. свойства Ф с волокнами ардил и викара, приведен состав аминокислот в указанных волокнах и натуральной шерсти. Исследована растворимость различных белковых волокон в к-тах и щелочах. Отделку Ф целесообразно проводить в области pH 4,0—6,0; для отбелки применяют H_2O_2, для крашения используют кислотные красители, при печатании — кислотные, основные, пигментные и хромовые красители. С. Зеликман

19989. **Стационарное нелокальное дробление волокна в процессе вытягивания. Ковнер С. С.,** Научно-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та пром-сти луб. волокон, 1957, 10, 143—169

19990. **Поливиниловый спирт в текстильной промышленности. Кайнер** (Der Polyvinylalkohol in der Textilindustrie. Kainer Franz), Melliand Textilber., 1956, 37, № 5, 559—561 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На качество волокон из поливинилового спирта (I) сильно влияет степень полимеризации и чистота I. Прочность волокон из I после ацетализации и термообработки в 3—5 раз больше, чем хлопкового волокна и в 5—20 раз больше, чем шерсти. Прочность на разрыв составляет 2—6 *г/денье.* Высокая прочность к светопогоде и устойчивость к действию бактерий обусловливают их широкое применение в произ-ве сетей и канатов для рыбной ловли. Приведена таблица сравнительных данных о свойствах волокон из I и других волокон. П. Морыганов

19991. **Прочный искусственный шелк. Окамура** (强力人絹. 岡村勳)，化學と工業，Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 7, 277—282 (японск.; рез. англ.)

Общие сведения о свойствах и применении вискозного волокна. Ким Хван

19992. **Практические причины химической деструкции искусственных волокон и свойства деструктированных целлюлоз. Пент** (Des causes pratiques de la dégradation chimique des rayonnes et des propriétés des celluloses dégradées. Pinte J.), Bull. Inst-text. France, 1957, № 66, 15—40 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрены 2 вида деструкции целлюлозы с образованием оксицеллюлоз и гидроцеллюлоз в производственных условиях. В частности подробно рассмотрено образование оксицеллюлоз в результате отбелки гипохлоритом, перекисью водорода, хлоритом, в присутствии или в отсутствие различных металлов, а также в результате окисления при полимеризации льняного масла, нанесенного на шелк. Описаны изменения физ.-хим. свойств в результате деструкции: падение прочности и удлинения, увеличение тенденции к пожелтению, изменение способности к окраске, особенно прямыми красителями. Отмечается, что хим. деструкция не вызывает заметного изменения микроструктуры гидратцеллюлозных волокон. С. Савина

19993. **Релаксация напряжения в вискозных волокнах и волокнах найлон. Ямагути, Йосида** (ビスコースレーヨンおよびナイロンの應力緩和について. 山口章三郎,吉田義之)，高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 144, 184—190 (японск.; рез. англ.)

Выведено ур-ние для определения релаксации напряжения в волокнах $\sigma/\sigma_0 = 1/[1 + E \cdot b \cdot \lg(t/a + 1)]$, где σ — напряжение через t сек. после сообщения постоянного удлинения, σ_0 — начальное напряжение, a — время запаздывания в сек., обусловленное инерцией, E — модуль упругости в *г/денье*, b — постоянная ползучести деформации (*г/денье* $\cdot \lg_{10} t$). Полученные данные сопоставлены с литературными. А. Роговина

19994. **Исследование полиакрилонитрильных волокон. Рокштро** (Untersuchungen an Polyacrylnitrilfasern. Rockstroh Erich), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 6, 336—337 (нем.)

Исследована микроструктура, поглощение воды и переработка полиакрилонитрильного волокна. Поглощение воды полиакрилонитрилом составляет $<1\%$, а волокном из него $>85\%$; последнее обусловлено капиллярным эффектом. Изучена кинетика поглощения воды различными образцами волокна на основании диаграмм, выражающих изменение плотности и воздухопроницаемости шерстяной ткани от содержания в ней полиакрилонитрильных волокон. Даны рекомендации для изменения технологии текстильной переработки. С. Зеликман

19995. **Определение содержания замасливателей в полиакрилонитрильных и смешанных тканях. Дёкке** (Restfettbestimmungen bei Polyacrylnitrilfasern und Mischgeweben. Döcke Werner), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 6, 338—339 (нем.)

Исследованы причины завышенного содержания замасливателей в смешанных тканях типа прелана при экстракции их эфиром. Кол-во экстрагированного замасливателя зависит от времени экстракции. Если экстракцию проводят при 60—90° >2 час. получают неправильные результаты, так как наряду с замасливателем в р-р переходят низкомолекулярные фракции акрилонитрила и антистатич. реагенты. Повышенное сродство полиакрилонитрильных волокон к маслам не обнаружено. С. Зеликман

19996. **Синтетические волокна в текстильной промышленности. Бо** (Cyntetiske fibre i textilindustrien. Bo Kristen), Tidsskr. textiltekn., 1956, 14, № 12, 215—217 (датск.)

19997. **Применение синтетических волокон. Фурне** (Utilizarea fibrelor sintetice. Fourné Franz), Ind. textilă, 1956, 7, № 12, 547—554 (рум.; рез. русск., нем.)

Обзор. С. С.

19998. **Влияние атмосферных условий на синтетические волокна. Кисимото** (合成纖維のウェザリング. 岸本忠次郎)，化纖月報，Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 5, 45—50 (японск.)

Приведены данные по устойчивости различных волокон к светопогоде и влиянию матирующих в-в (TiO_2) на эту устойчивость. Ким Хван

19999. **Стирка текстильных изделий из синтетических волокон. Бреннекке** (Waschen von synthetischen Textilien. Brennecke Walter), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 25, 740—742; Textil-Praxis, 1956, 11, № 12, 1217—1220 (нем.; рез. англ., франц., нем.)

Отмечено, что ткани из перлона, найлона, поливинилхлорида, полиакрилонитрила при $\sim 100°$ и при чрезмерном механич. воздействии образуют стойкие складки (свойство «температурной стабилизации»), а перлон при воздействии перекисей (напр., пербората) теряет прочность. При 70° допускается применение всех известных моющих средств (МС). Рекомендуется применение щел. МС при pH среды 10—11. Желательно избегать отжимания и центрифугирования выстиранных изделий перед их сушкой. Отмечается, что в настоящее время еще не имеется идеального МС для изделий из искусств. волокна, одновременно не отлагающего кальциевого мыла на волокне, хорошо белящего и полностью удаляющего загрязнения. Н. Гарденина

20000. **О физико-механических свойствах хлоринкапроновых изделий. Месяченко В. Т., Михайлова Е. Н.,** Рыб. х-во, 1956, № 8, 10—13

Для выяснения возможности использования хлоринкапроновых ниток для произ-ва сетематериалов для

рыбной пром-сти проведены испытания их физ.-мех. свойств (разрывная длина, прочность, удлинение, сопротивление к многократным нагрузкам). Хлоринокапроновые нитки имеют бо́льшую прочность на разрыв, чем нити из хлорина, однако к многократным деформациям они менее стойки, вследствие неодинаковой деформации хлоринового и капронового волокон. Применение хлоринокапроновых ниток для произ-ва сетеснастных материалов нецелесообразно.
Г. Смирнова

20001. Шрайнеровский способ каландрирования трикотажа из найлона. Гаджар, Стертевант, Джэксон, Ричардсон (Schreiner calendering of nylon tricot. Gajjar Bharat J., Sturtevant Harold B., Jr, Jackson Huntington, Richardson Graham M.), Canad. Text. J., 1957, 74, № 11, 47—52 (англ.)

20002. Флоксан — новое целлюлозное волокно, его крашение и применение. Хейнер (Floxan — eine neue Spezialfaser auf Zellulosebasis, ihre Färbung und Anwendung. Heiner H.), Prakt. Chem., 1957, 8, № 8, 265 (нем.)

Кратко описаны свойства волокна флоксан (Ф). Для крашения Ф применяют обычные красители, используемые для хлопка и штапельного волокна. Большие преимущества имеет Ф, окрашенный в массе. Ф применяют для изготовления ковровых изделий, одеял и обивочных тканей.
С. Зеликман

20003. Флоксан — новый тип шерсти в ассортименте вискозного штапеля. Бандель (Floxan — eine neue Wolltype im Sortiment der Viskosezellwolle. Bandel Werner), Textil — Praxis, 1957, 12, № 3, 219—223, 6 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вискозное волокно флоксан обладает свойствами, необходимыми для качеств. переработки в смеси с шерстью. Проведены сравнительные исследования основных свойств волокна флоксан и вискозного шинельного волокна — извитости, окрашиваемости, прядомости и загрязняемости, показавшие преимущества первого. Флоксан обладает бо́льшим сродством к красителям, чем другие вискозные волокна и хлопок, но меньшим, чем медноаммиачное волокно. Применимы все красители, идущие для хлопка и вискозного штапеля. В смеси с шерстью возможно крашение однованным и двухванным способами, при этом достигается хорошая прочность окраски, отвечающая всем требованиям. Для прядения с шерстью применяют штапель более тонких титров. Подобно шерсти флоксан имеет чешуйчатую структуру поверхности при круглом поперечном срезе волокна, что является его преимуществом при переработке в смесках с шерстью и в чистом виде. Быстрая загрязняемость вискозного штапеля сравнительно с шерстью является большим недостатком и ограничивает его применение для некоторых изделий. Исследование показало, что фиксирование загрязнений зависит от наличия на волокне остатков жирных в-в и особенно от формы поперечного среза. В этом отношении круглый срез флоксана является существенным преимуществом сравнительно с изрезанным и зубчатым срезами других вискозных волокон. Все эти свойства делают флоксан пока непревзойденным волокном для переработки в произ-вах ковров, скатертей и пр.
Р. Нейман

20004 П. Получение эфира целлюлозы. Наканиси (纖維素エーテルの製造方法. 中西良治) [東洋レーヨン株式會社, Оё рэён кабусики кайся]. Японск. пат. 8093, 7.11.55

Для получения растворимых в воде эфиров целлюлозы щел. целлюлозу обрабатывают $ClCH_2COOH$ (1,5 моля на моль целлюлозы) и (или) CH_2O (1 моль на моль целлюлозы) при этом получается эфир, содержащий карбоксильные и метилольные группы. Эти эфиры дают в воде вязкие р-ры, из которых формуют волокно. Напр., 100 ч. целлюлозы мерсеризуют 17,5%-ной $NaOH$ и получают 300 *г* щел. целлюлозы, которую обрабатывают 120 ч. $ClCH_2COONa$ и 27,5 ч. 36%-ного CH_2O при 40° 48 час. Полученный эфир промывают CH_3OH, сушат, измельчают и растворяют в воде.
Ким Хван

20005 П. Метод формования синтетического волокна. Ямагути, Амакаса (合成纖維の紡糸法. 山口格, 天笠正孝) [天笠正孝, Амакаса масатака]. Японск. пат. 8515, 24.11.55

Волокно из поливинилового спирта при термообработке приобретает окраску. Для устранения окрашивания и повышения термо- и влагостойкости волокна предлагается вводить добавки CH_3CONH_2, NH_4Cl, CH_3COONH_4, $(COONH_4)_2$. Напр., из прядильного р-ра поливинилового спирта, содержащего CH_3CONH_2 и стабилизатор, формуют волокно по сухому методу и подвергают термообработке при 150° в течение 5 мин. Получается неокрашенное волокно. Без добавок в аналогичных условиях получается желтое волокно.
Ким Хван

20006 П. Противоусадочная обработка синтетического волокна. Като, Фудзиками (合成纖維の捲縮法. 加藤作藏, 藤上惠) [帝國人造絹糸株式會社, Тэйкоку дзиндзо кенси кабусики кайся]. Японск. пат. 2817, 26.04.55

Безусадочное волокно получают из сополимера, содержащего 20—21,5% акрилонитрила, обработкой сформованного волокна водн. насыщ. или по конц-ии близким к насыщению р-ром солей серной или соляной к-т (напр. KCl, $ZnCl_2$, NH_4Cl и др.). Волокно обрабатывают или только под натяжением, или сначала под натяжением, а затем в свободном состоянии. Напр. волокно из сополимера акрилонитрила с винилиденхлоридом со степенью полимеризации 1500 вытягивают обычным способом в водн. р-ре $CaCl_2$ при 120° в 6 раз, а затем оставляют в том же р-ре при 90° на 1 час без натяжения.
Ким Хван

20007 П. Метод обработки набухающих в воде полимеров. Поллард (Method of treating water-swollen polymers. Pollard John D.), [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510105, 15.02.55

Волокна, сформованные из р-ра сополимера акрилонитрила ($\geqslant 85\%$) и акриламида с мол. в. 15 000—30 000 в конц. водн. р-ре солей (главным образом роданистых солей) в коагуляционной водн. ванне при т-ре от −15 до +10°, вытягивают во влажном состоянии при т-ре 70—110° на $\geqslant 100\%$. При этом получают волокна с высокой степенью ориентации по оси волокна. Для повышения стабильности и лучшей накрашиваемости волокно обрабатывают водн. р-ром, содержащим 10—90 вес. % смеси соединения типа мочевины или алкил- и алканолпроизводных мочевины, не способных полимеризоваться, и многоатомного спирта (р-р не должен быть насыщенным).
Л. Чернина

20008 П. Способ производства волокон. Лёйц (Procédé pour la préparation des fibres. Leutz Rudolf). Франц. пат. 1118052, 31.05.56

К сосуду с расплавленной или размягченной термич. способом массой подводится один электрод постоянного или переменного тока с напряжением $\geqslant 80\,000$ *в*. Масса выдавливается из сосуда под давлением через отверстие в виде струи, которая под действием высокого напряжения расщепляется на отдельные волоконца. Диаметр волоконец зависит от природы полимера и от величины напряжения. Чем выше напряжение, тем тоньше волокна. Вследствие того, что напряжение подводится с помощью только одного электрода, работа совершенно безопасна. Напр.: поликапроамид расплавляется в изолированном сосуде и

выдавливается через отверстие диам. 1—2 *мм*. Струя превращается под действием напряжения в 110 000 *в* в пучок нитей с диам. ~8 μ. Нити падают на резиновый ленточный транспортер, на котором выносятся за пределы установки. С. Савина

20009 П. Способ отделки свежеспряденного волокна из синтетических линейных полимеров. Вейсброд (Verfahren zur Aufarbeitung von frisch gesponnenen endlosen Fäden aus synthetischen linearen Hochpolymeren. Weisbrod Karl). Пат. ГДР 12165, 22.09.56

Описан непрерывный метод отделки свежеспряденного волокна бесконечной длины, включающий процессы крутки, вытяжки, промывки, сушки и намотки. Крутка осуществляется на веретенах двойного кручения, промывка и сушка волокна проводится на ребристых роликах, на которых волокно находится 1—2 мин. (несколько оборотов). При вращении ролика нить перемещается от одного конца к другому. Между промывкой и сушкой волокна происходит дополнительная вытяжка, для этой цели ролику, на котором происходит сушка, сообщается окружная скорость вращения, которая превышает скорость вращения ролика, служащего для промывки. С. Зеликман

20010 П. Получение вискозного прядильного раствора. Мацуока, Тагути (ビスコース紡糸液製造法. 松岡道夫, 田口圭太) [日本レイヨン株式會社, Нихон рэйён кабусики кайся]. Японск. пат. 3167, 12.05.55

Воздух из вискозного р-ра удаляют не после третьей фильтрации, как принято, а перед первой фильтрацией (вакуум 600—650 *мм* рт. ст.). Скорость подъема пузырьков воздуха прямо пропорциональна квадрату диаметра пузырьков; поэтому при эвакуации вискозы по этому способу сокращается время эвакуации, уменьшается число баков, улучшается качество волокна. Ким Хван

20011 П. Ксантогенирование с применением избытка сероуглерода. Робертсон (Xanthation using an excess of carbon bisulfide on alkali cellulose. Robertson Andrew) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 513124, 24.05.55

Для получения вискозы с повышенной фильтрующейся способностью к загруженной в барат щел. целлюлозе прибавляют в течение ~10 мин. CS_2 в избытке 20—150% (считая на щел. целлюлозу), ксантогенируют при 25—45° в течение 25—80% того времени, которое необходимо для достижения равновесия при избытке CS_2 5%, удаляют введенный избыток CS_2, после чего продолжают р-цию в обычных условиях при 30°. Ю. Вендельштейн

20012 П. Производство влагонепроницаемого и водостойкого целлофана. Муракамн, Накахара, Асадати (耐水防濕セロファンの製造法. 村上恭平, 中原義郎, 足立雅則) [大日本セルロイド株式會社, Дай ниппон сэруроидо кабусики кайся]. Японск. пат. 6742, 20.10.54

Причиной отделения слоя нанесенной смолы на целлофан (Ц) является диффузия воды, которая вызывает набухание Ц. Для повышения водостойкости Ц обрабатывают р-ром мыла, в состав которого входят галоидопроизводные солей жирных к-т (напр. стеариновой к-ты), а затем р-ром полимеров, полученных на основе винилхлорида или винилиденхлорида. По мере увеличения конц-ии мыла в р-ре повышается водостойкость Ц. При конц-ии мыла 0,12% на отделение слоя смолы от Ц в воде требуется неделя, при конц-ии мыла 0,015% — 24 часа. Напр., Ц погружают в 12%-ный р-р мыла, содержащего галоидопроизводные к-т, сушат при 90° и погружают в 2%-ный р-р сополимера винилхлорида с винилацетатом или малеиновой к-той, содержащий 2% парафина от веса сополимера. Получают водоустойчивый Ц. Ким Хван

20013 П. Многоступенчатая установка для выпаривания отработанных кислых прядильных растворов и кристаллизации из них глауберовой соли. Хамада (紡糸廢酸液より芒硝晶出眞空多段式蒸發裝置. 浜田榮一), Японск. пат. 611, 4.02.54

Установка отличается тем, что для конденсации части паров, образующихся при выпаривании, используется охлажд. маточный р-р после отделения от него кристаллов. Это дает возможность уменьшить расход холода, используемого для охлаждения воды, которая служит для конденсации остальной части паров. М. Гусев

20014 П. Формование волокон из эфиров целлюлозы. Брадшоу, Денайс (Spinning of filamentary materials. Bradshaw William H., Denyes Russel O.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2732586, 31.01.56

Описан способ и аппарат для формования волокон из р-ров эфиров целлюлозы в органич. р-рителях. Формование производится по мокрому способу в аппарате, состоящем из двух прядильных головок: нижней и верхней, и осуществляется снизу вверх. Волокна при выходе из фильеры, расположенной в нижней головке, подвергаются коагуляции в нижней осадительной ванне, затем поднимаются вверх по сужающейся трубке и входят во вторую головку, где дополнительно обрабатываются второй осадительной ванной. Размер фильеры зависит от числа отверстий; диаметр фильеры равняется 38 *мм* при числе отверстий ⩽300, 50 *мм* при числе отверстий 300—550, увеличен до 77 *мм* при числе отверстий 550—1400 и до 100 *мм* при числе отверстий 1400. Размер фильеры вычислен по ф-ле $d=0{,}25+\sqrt{N/18}+0{,}5$. Здесь d — диаметр донышка фильеры в дюймах, N — число отверстий. При этом верхний диаметр прядильной трубки определяется ф-лой $d' = (0{,}67 \pm \pm 0{,}17)\,d$, а кол-во осадительной ванны, поступающей в нижнюю прядильную головку, $C = 3N \pm N$ *мл/мин*. В виде примера приводятся данные для прядения ацетатного шелка из прядильного р-ра, содержащего 20% ацетилцеллюлозы, растворенной в смеси 10 ч. воды и 90 ч. ацетона. Осадительная ванна содержит 27 ч. ацетона и 73 ч. воды. Т-ра ванны 60°. Скорость прядения 75 *м/мин*, число отверстий в фильере 1400, элементарный титр 0,85 денье, диаметр донышка фильеры 77 *мм*, нижний диаметр прядильной трубки 77 *мм*, верхний диаметр той же трубки 50 *мм*, подача осадительной ванны в нижнюю прядильную головку 4200 *мл/мин*, подача в верхнюю головку 1800 *мл/мин*. А. Пакшвер

20015 П. Изготовление волокон из виниловых полимеров (Process for the manufacture of threads based on polyvinyl derivatives and products resulting therefrom) [Soc. Rhodiacetal]. Англ. пат. 732392, 22.06.55

Волокно, состоящее из многих элементарных нитей и полученное из виниловых полимеров, скручивают до 2300 витков на 1 *м* и, наматывая под натяжением на твердую или слегка эластичную паковку, нагревают в печи 3 часа при 70°, раскручивают до нормальной степени крутки и подвергают термообработке 1 час при 50° под натяжением. Натяжение должно допускать образование легких спиральных деформаций или извивание нити по длине. Волокна могут быть изготовлены из других материалов, природных или искусственных. Волокно может использоваться как уток с основой из нейлона в сатиновом материале. Ю. Васильев

См. также: Сырье 19789, 19829, 19831, 19832, 19834, 19840, 19852, 20253. Ацетилирование хлопка 20119. Растворители 20215 Антистатические средства 20133.

Структура целлюлозных волокон 20219. Техника безопасности 18475

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

20016. Роль Технологического института в штате Иллинойс в развитии целлюлозно-бумажной промышленности. Мак-Калли (How armour research advances this industry. McCully C. Roland), Pulp and Paper, 1955, **29**, № 6, 124, 126, 128 (англ.)

Исследования в области покрытий, новых отбеливающих средств, фильтров для загрязнений, коррозии аппаратуры, в частности котлов для сульфатных варок. М. Белецкая

20017. Система автоматического контроля и регулирования процесса варки на предприятии фирмы St. Regis Paper Co. в Пенсакола. Кон, Ротрок (Development of automatic cooking controls at Pensacola. Cohn R. G., Rothrock C. W.), Tappi, 1956, **39**, № 4, A150—A156 (англ.)

Описана система автоматизации управления процессом на целлюлозном з-де, оборудованном шестью варочными котлами ($h = 9{,}45$ *м*, $d = 2{,}74$ *м*) емк. по ~67 *м*³ каждый, снабженными 4 паровыми штуцерами. Освещен процесс загрузки котла. Система автоматизации управления контролирует и регулирует подачу пара в котел, работу сдувочного клапана и давление в котле. М. Белецкая

20018. Освоение тростника в дельте Дуная. Райхман, Эдмонд, Бум. пром-сть, 1957, № 10, 2—4

20019. Экономические факторы при использовании багассы в качестве сырья для производства бумаги и картона. Лейтроп (Economic factors in the use of sugarcane bagasse as a raw material for paper and board manufacture. Lathrop Elbert C.), Indian Pulp and Paper, 1955, **10**, № 1, 21—24 (англ.)

20020. Влияние пороков древесины на выход целлюлозы. Сало (Puuston teknillinen vikaisuus ja sen vaikutus puustosta saatavien eri puutavaralajien määrään. Salo Esko), Metsämies, 1955, **46**, № 12, 191—196 (финск.; рез. англ.)

Выход лесоматериалов (в %) из березовой древесины снижается на 28,5, из еловой на 2,57, из сосновой 1,12. Выход целлюлозы из пораженных еловой и сосновой древесины снижается соответственно на 2,44% и на 0,2%. А. Х.

20021. Предохранение влажной древесной массы. Фрейшусс (Preservation of wet mechanical pulp by the pulp producer. Freyschus S. K. L.), World's Paper Trade Rev., 1957, **148**, № 10, 768, 770, 772, 774, 776 (англ.)

Для предохранения от поражения грибками сырую древесную массу (ДМ) в течение последних 10 лет обрабатывали с удовлетворительными результатами фенилмеркурацетатом (I) из расчета 30 *г* на 1 *т* сырой ДМ (влажность 50%). Проведены промышленные опыты с применением комбинированной обработки ДМ 8-оксихинолином (II) и I. Установлено, что при расходе 15 *г* I и 15 *г* II на 1 *т* сырой ДМ последняя приобретает превосходную устойчивость и при хранении в течение года на складе не повреждается грибами. Лабор. опыты показали, что очень хорошим фунгицидным действием обладает трибутилоловооксид, взятый отдельно или с II в соотношении 1 : 1. С. Иванов

20022. Химическая древесная масса. Клопов В. М., Бум. пром-сть, 1957, № 10, 22—25

Обзор. Библ. 4 назв.

20023. Производство химической древесной массы. Малышкин К. Н., Коротков В. С., Бум. пром-сть, 1957, № 10, 13—17

Балансы лиственных пород древесины (Д) (осины, березы) обрабатывают в течение 6—8 час. р-ром Na_2SO_3 (120—160 *г/л*) в спец. котлах, после создания в них вакуума (700—750 *мм* рт. ст.) при 140—145° и 5—5,6 *ати*. Хвойные породы Д пропитываются медленнее, чем лиственные, причем осиновая Д впитывает р-р быстрее березовой. Взамен предварительного вакуумирования применяют многократное повышение давления. Обработанные балансы дефибрируют на 4-прессовом дефибрере с шириной камня 75 *см*. А. Хованская

20024. Лабораторное изучение сульфитной варки. Влияние породы древесины, основания и пропитки. Дорленд, Лиск, Мак-Кинни (Laboratory studies in sulphite pulping: the effect of species, base and liquor penetration. Dorland R. M., Leask R. A., McKinney J. W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, **58**, № 6, 135—145 (англ.)

Опыты проводили с сортированной производственной щепой древесины ели и бальзамич. пихты влажностью 20—25 и 40%. Варочная к-та содержала 5% свободного SO_2 и 1,2% SO_2, связанного в виде моносульфита натрия или кальция. Гидромодуль варок 5, котел емк. 2,2 *м*³, рассчитан на работу под давл. 10 *ати* и снабжен циркуляционным устройством. Пропитывание щепы основанием в начальных стадиях варки достигается длительной заваркой при пониженных т-рах, однородностью размеров щепы при небольшой ее длине. Исследованы разные способы принудительного пропитывания щепы к-той; пропаривание при т-рах до 100° и в течение 10 мин. при 100°; пропитка до 16 час. при т-рах до 110°; пропитывание при повышенном давлении создаваемом инертным газом; пропитывание по способу Va-purge и модифицированному способу Va-purge; пропаривание щепы при атмосферном давлении, 2 пропарки при давл 1 *ати*, нагнетание к-ты и поддержание гидравлич. давл. 6,5 *ати* в течение 10 мин.; вакуумирование щепы. Пропаривание щепы при атмосферном давлении и последующее напрессовывание к-ты дало лучшие результаты. При проведении пропарки под давлением отмечена инактивация лигнина и задержка варки. Хорошие результаты получены при вакуумизации щепы после предварительного пропаривания щепы при 100°. Наилучшие результаты получены при применении к-ты с растворимым основанием. М. Элиашберг

20025. О непрерывной сульфитной варке. Розенбергер Н. А., Бум. пром-сть, 1957, № 1, 10—14

Предварительно пропаренную щепу подают гидравлич. питателем (в системе питателя используется сырая башенная к-та с невысоким содержанием SO_2) через шнековый затвор в варочный котел, в котором находится вертикальный вращающийся вал с винтовыми витками для продвижения щепы снизу вверх. Высококонцентрированная сульфитная к-та поступает из регенерационной системы в нижнюю часть варочного котла. Нагрев до 100—110° и затем до 140° (конечная т-ра варки) осуществляют подогревателями. Сваренную целлюлозу (Ц) выдают из котла через разгружатель в циклон. Предполагается, что основное кол-во сырой башенной к-ты направляется в регенерационную систему, которая при рабочем давл. 14 *ати* может давать сульфитную к-ту, содержащую 20% SO_2. В стадии сульфитирования при 100° и давлении в котле 15 *ати* конц-ия к-ты уменьшается до 17%, а вверху котла после нагрева до 140° — до 9—10%. В этих условиях скорость варки 3—3,5 час. и качество Ц — хорошее. При непрерывной сульфитной варке

с предварительной щел. пропиткой щепы (р-ром NH_3) его подают в систему питателя с шнековым затвором, водн. р-р SO_2 направляют в варочный котел, где он сразу же нагревается до 160°. Пропитанную щепу можно подавать в верхнюю часть котла, а выгрузку Ц производить снизу. Суточный выход небеленой Ц из 1 *м*³ емкости варочного котла должен составить 600—800 *кг* при непрерывной варке с сульфитированием на кальциевом основании и 1500—3000 *кг* при непрерывной варке с предварительной щел. пропиткой, расход пара (5—8 *ати*) при этом составит 1,2 и 50—60 *квт-ч* электроэнергии на 1 *т* Ц. Приведены схемы. Л. Михеева

20026. Варка сульфитной целлюлозы в паро-газовой фазе. Копанцев М. М., Бум. пром-сть, 1957, № 1, 4—10

Варка целлюлозы (Ц) в паро-газовой фазе с башенной к-той крепостью 6,8—8,0% всего SO_2 при хорошей пропитке щепы к-той дает положительные результаты (перманганатное число 54,6—69,6; непровар 0,8%; сорность 2500—3375 соринок на 1 *м*²). Механич. свойства выработанной Ц высокие (сорность 560 и 688, разрывная длина 6956 *м*, излом 252 двойных перегиба, белизна 84% белого). Размеры глубоких перепусков щелока (Щ) предлагается уточнить. Заварку с применением автоматич. сдувок рекомендуется проводить по режиму, разработанному Приозерским целлюлозным заводом, во избежание переброса при резком снижении давления во время подъема т-ры от 80 до 100° и в период пропитки. При сверхглубоких перепусках Щ частично обнажающаяся щепа варится в паро-газовой фазе, и погружение ее в жидкость происходит при 136—138°, когда древесина разваривается. Варка с 50%-ным перепуском поднимает содержание редуцирующих в-в (РВ) в Щ в нижней части котла до 5,0%. При варке всей массы древесины в паро-газовой фазе Щ содержит 25% сухого в-ва и 5,5—6,0% РВ. Использование Щ с высоким содержанием РВ вдвое повышает производительность оборудования спиртовых з-дов и сокращает расход пара. Высокая конц-ия Щ упрощает регенерацию хим. реагентов и их использование. Для приготовления к-ты рекомендуется применять растворимое основание (аммонийное). Л. Михеева

20027. Влияние различных видов «основания» на сульфитную варку древесины. Розенбергер Н. А., Бум. пром-сть, 1956, № 3, 6—10

Установлено, что удаление лигнина (Л) из древесины происходит с самого начала варки, но при натриевом «основании» скорость удаления Л больше, чем при кальциевом при одинаковой начальной конц-ии SO_2 в варочной к-те 62,9 *г/л*, связанного 9,8 *г/л* и 100° варки. Предполагается, что различная скорость делигнификации определяется различной растворимостью солей лигносульфоновой к-ты в зависимости от катиона «основания». При этом в первый период сульфитной варки (преобладает сульфонирование лигнина в твердой фазе) оба вида основания вызывают мало различающиеся между собой изменения в древесине. Более легкая растворимость лигносульфонатов одновалентных катионов Na^+ и NH_4^+ ускоряет растворение сульфонированного Л и способствует дальнейшему диффузионному проникновению варочной к-ты в глубоко лежащие частицы Л. Л. Михеева

20028. Варка сульфитной целлюлозы с кислотой на натриевом основании при совместной регенерации сульфитных и сульфатных щелоков. Непенин Ю. Н. В сб.: Новая техника в произ-ве сульфитной целлюлозы. М.—Л., Гослесбумиздат, 1956, 65—89

Описана схема комбинированного использования сульфитных и сульфатных щелоков, а также опыты по получению кондиционной вискозной целлюлозы при варке с к-той на натриевом основании, на сульфите натрия и на смешанном основании (смесь эквивалентных кол-в Na_2O и Na_2SO_4). Л. Михеева

20029. Сульфитная варка с аммониевым основанием. Барсалу (Ammonia base sulphite pulping. Barsalou Marcel), Paper Trade J., 1957, 141, № 3, 34—38 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 67593.

20030. Влияние автоматизации контроля и регулирования на техноэкономические показатели варки сульфитной целлюлозы. Ворошилов М. С., Иоффе О. Г., Бум. пром-сть, 1957, № 2, 18—20

При автоматизации процесса сдувок стабилизируется качество целлюлозы, крепость регенерационной к-ты по содержанию SO_2 в результате прекращения резких сдувок; снижаются потери SO_2 со сдувками, сокращается продолжительность варок; понижается расход пара на котловарку (на 2,2 *т*) вследствие уменьшения теплопотерь со сдувками. Л. Михеева

20031. Смоляные затруднения при переработке сульфитной целлюлозы. III. Влияние хранения древесины на количество смолы, отлагающейся на медной поверхности. Такселль, Густафссон, Кахила, Линд, Таммела (Pitch troubles caused by sulphite pulp. III. The influence of the storage of wood on the amounts of pitch deposited on a copper surface. Taxell C. G., Gustafsson Ch., Kahila S., Lindh Th., Tammela V.), Paperi ja puu, 1957, 39, № 4a, 179—183 (англ.)

Средние пробы окоренной и полуокоренной ели (60—70-летние стволы), хранившейся 2,5 года на земле и полностью погруженной в воду (содержащую 0,3% NaCl), а также выдержанной 16 месяцев на земле, затем погруженной на 4 месяца в воду и снова помещенной на землю, подвергали сульфитной варке параллельно в лаборатории целлюлозного завода в Якобштате и в Финском ин-те целлюлозы и бумаги. Пробы отбирали через месяц в первые полгода, затем реже. Определяли кол-во в-в, извлекаемых эфиром из целлюлозы (Ц) и кол-во смолы (С), отлагающейся на медной поверхности (в *мг* на 200 *г* Ц). Параллельные исследования довольно близко совпали: кол-во С в Ц из окоренного и полуокоренного дерева, хранившегося на земле, колеблется за 2,5 года хранения от 34 до 102 (то убывая, то нарастая); после 6 месяцев хранения под водой кол-во С резко возрастает, достигая к 28 месяцам 540—543. После 16 месяцев хранения на земле 4-х месячное погружение в воду не меняет кол-ва С. Предположено, что в процессе сульфитной варки варочная к-та растворяет больше С из древесины, хранившейся на земле, чем из древесины, хранившейся в воде. Часть II см. РЖХим, 1955, 36182. Ю. Вендельштейн

20032. Распределение смолы в процессе сульфитной варки и промывки целлюлозы. Малевская С. С., Утевский Л. Е., Шульман И. С. Бюлл. научно-техн. информ. по результатам научно-исслед. работ Ленингр. лесотехн. акад., 1957, № 47, 11—15

На содержание смолы (С) в целлюлозе (Ц) влияют качество древесины (свежая или выдержанная) и степень жесткости Ц. В Ц, сваренной из свежей древесины, С более липкая, чем у выдержанной, и прочнее удерживается волокном. При повышении жесткости Ц смолистость волокна увеличивается. Со щелоком удаляется 17,1—28,2% С и 11,1—16,4% с первыми промывными водами. С из Ц содержит 60% к-т и 40% нейтр. в-в или по 50% к-т и нейтр. в-в. С щелока содержит смоляные к-ты и небольшое кол-во жирных, всего до 90% от общего содержания С. А. Хованская

20033. **Вредные свойства смолы и ее компонентов из небеленой целлюлозы. Малевская С. С., Карнаухова В. Д.**, Бюл. научно-техн. информ. по результатам научно-исслед. работ. Ленингр. лесотехн. акад., 1957, № 47, 3—4

Вредные свойства смолы (С) в целлюлозе (Ц) определяли путем размола небеленой сульфитной Ц в шаровой мельнице до 60°. С со стенок мельницы и шара смывали ацетоном. Отношение кол-ва С, отложившейся на мельнице, ко всей С в Ц [процент коагуляции (К)] является характерным показателем липкости. С в исходной Ц находится в основном внутри волокна (процент К 4,51); С в искусственно засмоленной Ц отлагается на стенках мельницы (процент К 13,12). Присутствие летучих терпенов почти вдвое повышает липкость С одного и того же состава. Смесь к-т (жирные и смоляные) показала процент К = 10,19, нейтр. в-ва показали процент К = 1,85.

А. Хованская

20034. **Смола в сульфитной облагороженной целлюлозе. Малевская С. С., Касвинова М. М.**, Бюл. научно-техн. информ. по результатам научно-исслед. работ. Ленингр. лесотехн. акад., 1957, № 47, 8—10

Состав смолы (С) в небеленой целлюлозе (Ц) отличен от состава С облагороженной Ц. В небеленой Ц содержится примерно поровну к-т и нейтр. в-в (НВ). В облагороженной Ц — 8% к-т и 92% НВ. В экстракте из щелока после облагораживания Ц содержится 85% к-т и 15% НВ.

А. Х.

20035. **Смола в сульфитной беленой целлюлозе. Малевская С. С., Иванов М. А.**, Бюл. научно-техн. информ. по результатам научно-исслед. работ. Ленингр. лесотехн. акад., 1957, № 47, 5—7

Содержание смолы (С) в целлюлозе (Ц) при отбелке снижается до 1,06%. Процесс отбелки Ц со С сопровождается р-циями присоединения хлорноватистой к-ты по двойным связям смоляных и жирных к-т. Содержание Cl (в %) в С из хлорированной Ц 7,37, в смоле из беленой Ц 14,28. Частичное отщепление хлора наблюдается во второй ступени отбелки у образовавшихся хлороксисмоляных к-т. В С из небеленой Ц найдено 8,1% окисленных смоляных к-т; а в С из беленой Ц — 16,1%. Оксикислоты и хлороксикислоты более растворимы в воде и легче удаляются из волокна при промывке, вследствие чего, как указано выше, уменьшается содержание С в беленой Ц.

А. Хованская

20036. **Фракционный состав мелкого целлюлозного волокна. Талмуд С. Л., Туржецкая А. Н., Кулешова А. А.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 1, 118—120 (рез англ.)

Установлено, что большая часть мелких волокон (МВ) (84,4%) фракции сульфитной целлюлозы (Ц) имеет длину 0,05—0,2 *мм* и содержит (в % на абсолютно сухое в-во): смол и жиров (растворимых в этиловом спирте и ацетоне) 19,0; лигнина 7,2, золы 1,5; Ц 72,3. Значительная часть Ц мелкого волокна (45,8%) имеет степень полимеризации (СП) < 200 и > 1200. МВ (26,5% от его общего кол-ва) со СП 200—1200 пригодно для хим. обработки. Ц целесообразно облагораживать удалением низкокачеств. ее части — МВ.

Л. Михеева

20037. **Исследование процесса непрерывной щелочной варки целлюлозы. III. Варка древесины сосны. Нолан. IV. Влияние непрерывных способов на упаривание щелоков и потери химических реагентов. Нолан, Кулкарни** (Studies in continuous alkaline pulping. III. The pulping of slash pine. Nolan W. J. IV. The effect of continuous methods on liquor evaporation and salt cake losses. Nolan W. J., Kulkarni G. R.), Tappi, 1953, 36, № 9, 406—417; 1954, 37, № 10, 460—473 (англ.)

Щепу пропаривают в течение 10 мин. при 8,75 *ат*, измельчают в мельнице молоткового типа и варят 15—20 мин. при 8—12 *ат* в щелоке, содержащем 20—80 *г/л* Na_2O (модуль 40 : 1). Выход целлюлозы (Ц) ~46%. Изучено влияние основных параметров на процесс непрерывной варки, размера щепы на скорость варки, скоростного режима варки — на физ. свойства Ц. Максим. прочность Ц достигается при миним. конц-ии щелочи. Прочность Ц, полученной при 30 мин. варки, составляет 95% от прочности лучшей технич. сульфатной Ц. Содержание пентозанов ниже, а перманганатная жесткость такая же, как у Ц обычной варки. Сравниваются способы промывки Ц при непрерывных и периодич. варках, способы выпаривания отработанных щелоков и происходящие при этом потери.

М. Белецкая

20038. **Система повторного использования растворов при натронной варке целлюлозы холодным методом. Бэрд, Чераджоли, Браун** (Recycling liquor systems for cold soda pulping. Baird P. K., Ceragioli Giorgio, Brown K. J.), Tappi, 1957, 40, № 5, 314—325 (англ.)

Изучены методы повторного использования отработанных варочных щелоков (ВЩ) и промывных вод (ПВ) от так называемых холодных натронных варок осины (*Populus tremuloides*). При использовании для новых варок всего свободно стекающего ВЩ и ~13% объема щелока, применяемого при размоле массы (М) в дисковой мельнице, общий расход воды достигает 34,4 $м^3$ на 1 *т* М.; расход щелочи 16,3% от веса М, из которых 8,4% расходуется при варке (содержание сухих в-в в ВЩ 21%, выход М увеличивается с 85 до 90%, белизна массы уменьшается с 44,4 до 40,6%, механич. свойства ухудшаются на 10—15%). При такой системе необходима регенерация щелочи. При замкнутой системе использования ВЩ используются и ПВ. Расход NaOH остается постоянным (общий расход 10,5% от М, из них 8,5% на варку). pH М 11,5, расход воды 21,0 $м^3$ на 1 *т* М. М пригодна для изготовления гофрированного картона. Эта система экономичнее системы с частичным использованием ВЩ. Получение М из осины: щепу или баланс в котле пропитывают щелоком с 30—50 *г/л* NaOH в течение 20—10 мин. при 25° и давлении ~11 *ати*. Модуль 5. Перед подачей щелока в котле создают вакуум 25 *мм* рт. столба в течение 5 мин. Выход М ~90%. Размол массы ведут в присутствии ВЩ.

А. Закощиков

20039. **Сульфатная варка при повышенной температуре. Тищенко Д. В., Розенбергер Е. Н.**, Бум. пром-сть, 1957, № 6, 7—9

Повышение т-ры варки в пределах 175—225° ускоряет процесс делигнификации; при этом выход технич. целлюлозы и ее вязкость уменьшаются. Механич. прочность целлюлозы не ухудшается. Повышение т-ры до 225° уменьшает разрывную длину и сопротивление продавливанию.

А. Х.

20040. **Облагороженные целлюлозы из твердых пород древесины для химической переработки. I. Целлюлозы из осиновой древесины: сульфатные, полученные с применением предварительного гидролиза, и сульфитные. Симмондс, Кингсбери, Мартин, Келлер** (Purified hardwood pulps for chemical conversion. I. Aspen sulfite and prehydrolysis sulfate pulps. Simmonds F. A., Kingsbury R. M., Martin J. S., Keller E. L.), Tappi, 1953, 36, 103—110 (англ.)

Приведены сравнительные характеристики и выходы указанных целлюлоз и дана оценка их пригодности для получения ацетатного шелка.

Э. Тукачинская

20041. Практические методы снижения себестоимости при производстве сульфитной и крафт-целлюлозы. Чапмен (Practical methods of cost reduction in kraft and sulphite pulp manufacture. Chapman O. Kenneth), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, 20, № 5, 70, 72, 77 (англ.)

Указаны пути снижения себестоимости целлюлозы (правильные подбор и расстановка рабочих; выполнение мероприятий по технике безопасности; наличие производительного оборудования и правильных режимов его эксплуатации, систематич. проведение планово-предупредительных ремонтов, наличие надлежащего парка запасных частей и стандартизация оборудования и его деталей). На снижение себестоимости продукции большое влияние оказывает сокращение производственных потерь и снабжение предприятия сырьем и хим. реагентами надлежащего качества, а также хорошая связь между отдельными участками предприятия. М. Элиашберг

20042. Устойчивость ксилана и маннана древесины при последовательно проводимых предгидролизе, варке целлюлозы, облагораживании и нитрации. Митчелл, Миллетт, Мур, Сеймон (The persistence of wood xylan and mannan through successive prehydrolysis, pulping, purification, and nitration. Mitchell R. L., Millett M. A., Moore W. E., Saeman J. F.), Tappi, 1956, 39, № 8, 571—575 (англ.)

Исследования проводили на двух видах древесины — сосна (*Coblolly pine*) и стираксовое дерево (*Sweetgum wood*). Изучены 2 серии из 27 образцов, полученных из обоих видов древесины. Предгидролиз проводили в мягких условиях при 160° в течение 15 и 75 мин., нитрацию для получения нитроцеллюлоз с 13,4% N вели по стандартному методу на кислотных смесях одинакового состава (стабилизация кипячением в течение 60 час.— кислые, водн., щел. варки). Сахара определяли количественно методом хроматографии. Нитроцеллюлозы для этого предварительно подвергали денитрации с $(NH_4)_2S$. При предгидролизе удаляются все нецеллюлозные составные части древесины (наибольшее удаление при увеличении времени предгидролиза). Сульфатная целлюлоза (Ц), полученная с предгидролизом перед варкой, не содержит галактана и арабана, но содержит тем больше маннана и ксилана, чем в более мягких условиях проводили предгидролиз. Условия сульфатной варки мало влияют на их содержание. При горячем облагораживании в отличие от холодного маннан и ксилан не удаляются. Ц из стираксового дерева после обработки конц. р-ром NaOH на холоду содержит 90% α-Ц, 1% маннана и 1% ксилана. При нитрации маннан количественно превращается в нитроманнан. Около $^1/_2$ пентозанов при хим. очистке удаляются из Ц. А. Закощиков

20043. Сульфитная полуцеллюлоза из хвойной древесины. Розенбергер Н. А., Бум. пром-сть, 1957, № 5, 2—5

Бисульфитным и кислым сульфитным способами возможно получать полуцеллюлозу (ПЦ) из всех древесных пород и из их смесей, при малом расходе древесины, хим. реагентов и пара. Бисульфитная ПЦ с выходом 65% имеет высокую механич. прочность, сульфитная ПЦ по своим механич. показателям несколько уступает бисульфитной. Оба вида ПЦ могут быть применены для замены небеленой целлюлозы в различных сортах бумаги и картона. Л. Михеева

20044. Полуцеллюлоза из лиственной древесины. Зюндель (Les pâtes mécano-chimiques de bois feuillus. Zundel J. S.), Papier, carton et cellulose, 1955, 4, № 1, 45—47 (франц.)

20045. Влияние тиосульфата на варку полуцеллюлозы с моносульфитом натрия. Кубелка, Пражак (Vliv sirnatanu na průběh várky polobuničiny neutrálním siřičitanem sodným. Kubelka V., Pražák J.), Papír a celulósa, 1957, 12, № 9, 192—194 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Установлено, что замена в варочном р-ре $^1/_3$ кол-ва моносульфита натрия (I) тиосульфатом (II) значительно снижает механич. показатели целлюлозы. В опытах, в которых в варочном р-ре сохраняли постоянное отношение I к древесине, прибавка II (80% от веса I) не оказывала вредного влияния. II попадает в варочный р-р при регенерации хим. реагентов из отработанных щелоков. А. Х.

20046. Автоматизация процесса непрерывной варки полуцеллюлозы в аппаратах Кемипаппер. Балмасов Е. Я., Бум. пром-сть, 1957, № 9, 26—27

Обзор. Библ. 4 назв. А. Х.

20047. Способ изогран. Винчакевич (Metoda Isogrand. Winczakiewicz Andrzej), Przegl. papiern., 1957, 13, № 5, 129—130 (польск.; рез. русск., англ.)

По указанному способу, разработанному французским инженером Л. Гран, можно получать целлюлозу для бумаги из древесины лиственных пород разного возраста. В этом способе сочетается применение дефибратора Асплунда и метода «Цельдекор — Помилио». А. Х.

20048. Некоторые проблемы отбелки, связанные с органическими составными частями древесины и целлюлозы. Льюис (Certain problems of bleaching related to the organic constituents of wood and pulp. Lewis Harry F.), Tappi, 1956, 39, № 6, A24, A26, A28, A30, A32, A34, A38, A40 (англ.)

Доклад на симпозиуме 5-й Конференции Технической ассоциации целлюлозной и бумажной пром-сти при Ин-те бумажной пром-сти в Апплетоне, посвященный вопросам отбелки, как разрешенным, так и требующим дальнейшего исследования. Ю. Вендельштейн

20049. Отбелка древесной массы перекисью. Берндт (Die Peroxydbleiche von Holzschliff. Berndt W.), Allgem. Papier-Rundschau, 1957, № 12, 633—636 (нем.)

Добавление беленой целлюлозы (Ц) и белых наполнителей к древесной массе (ДМ) при изготовлении из нее бумаги, повышая в нужной степени механич. прочность бумаги, не повышает достаточно степени белизны (СБ) (определяемой в % отражения при 460 мμ сравнительно с чистейшей MgO, отражение от которой принимают за 100%). Описано применение предварительной отбелки ДМ перекисями (преимущественно Na_2O_2), повышающей СБ самой ДМ на 10—16% в зависимости от кол-ва Na_2O_2 (последнее колеблется в пределах 1—3% на вес воздушно-сухой ДМ). Приведены кривые соотношений беленой ДМ и Ц для получения бумаги требуемой СБ, а также способы отбелки ДМ и отмечено значение добавления силиката Na при отбелке ДМ в качестве в-ва, стабилизирующего Na_2O_2. Н. Эвергетова

20050. Исследование древесной целлюлозы с помощью электронного микроскопа. Часть I. Матида, Инано, Мацумура (Electron microscopic studies of wood pulp. Part I. Machida Seishi, Inano Mitsumasa, Matsumura Yasuo), Кёто когэй сэнъи дайгаку, Сэнъи гакубу гакудзюцу хококу, Bull. Fac. Text. Fibers Kyoto Univ. Industr. Arts and Text. Fibers, 1957, 2, № 1, 122—126 (англ.)

Исследованы изменения в структуре поверхности волокон древесины японского бука по мере освобождения их от гемицеллюлоз при сульфитной варке,

хлорировании, щел. обработке и отбелке гипохлоритом. Для приготовления препаратов использован двуступенчатый метод реплик с применением метилметакрилата и моноокиси кремния. Волокна распределяли на пленке из метилметакрилата, пленку нагревали при 100° и затем волокна осторожно отдирали. Электроосаждением на пленку наносили слой хрома и моноокиси кремния. Вырезали 2 *мм*² реплики и метилметакрилат растворяли ацетоном. После сульфитной варки на поверхности волокон появляется поперечная волнистость, вызванная удалением лигнина и частичным растворением гемицеллюлоз. После хлорирования повреждение поверхности усиливается в результате частичной окислительной деструкции. После щел. обработки поперечная волнистость исчезает и вместо нее появляются утолщенные волны вдоль оси волокна. Эта структура сохраняется и после гипохлоритной отбелки. М. Элиашберг

20051. Влияние пропитки целлюлозы кислотами на реакционную способность ее функциональных групп. Ант-Вуоринен, Висипяя (The effect of steeping cellulose in acid on the accessibility of its functional groups. Ant-Wuorinen Olli, Visapää Asko), Paperi ja puu, 1957, **39**, № 4, 229—235 (англ.)

Хлопковый пух (ХП), беленую сульфитную целлюлозу (БСЦ) и вискозное штапельное волокно (ВШВ) замачивали (в большинстве опытов 2 часа) при 25° в H_2SO_4, HCl, HNO_3 и H_3PO_4 (конц-ии 0,1; 1; 3; 5; 10; 15 и 20 н.), после пропитки жидкость отсасывали, остаток промывали 6 раз водой с отсасыванием, затем промывали 48 час. водой в атмосфере N_2 или 2 часа буферным р-ром при pH 7 и, в обоих случаях, 2 часа водой, насыщ. CO_2. В обработанных образцах определяли содержание COOH- и CO-групп, степень полимеризации (СП) (вискозиметрически по Валтасаари) и кристаллич. индекс (КИ) (дифракция рентгеновских лучей). Кол-во растворенной в к-тах целлюлозы во всех случаях < 0,5%. HCl понижает СП всех образцов (особенно при конц-иях 3 н. и выше), H_2SO_4 менее активна, действие HNO_3 — промежуточное между HCl и H_2SO_4, а H_3PO_4 практически не изменяет СП. Содержание CO- и COOH-групп после обработки к-тами во всех случаях понижалось, особенно при повышении конц-ии к-ты (что находится в явном противоречии с снижением СП, т. е. укорачиванием цепей и вероятным появлением новых редуцирующих групп). Обработка ХП и БСЦ к-тами существенно не меняет КИ во 5 и 10 н. HCl снижает кристаллич. индекс ВШВ с первоначального значения 0,31 до соответственно 0,29 и 0,19; H_3PO_4, мало изменяющая содержание функциональных групп в ВШВ, при конц-ии 20 н. снижает значение КИ на 0,05. После обработки 10 н. HCl во всех случаях наблюдалось снижение сорбционной способности целлюлозы для ХП на 23,9%, для БСЦ на 17,4% и для ВШВ на 21%. Для получения истинных значений функциональных групп целесообразно применять аналитич. методы определения, не основывающиеся на гетерог. р-циях, или физ. методы.

Ю. Вендельштейн

20052. Влияние содержания гемицеллюлоз и лигнина на свойства целлюлозы из соломы. Мюллер (De l'influence de la teneur en hémicelluloses et en lignine sur les propriétés techniques de la pâte de paille. Muller F. M.), Papiers, carton et cellulose, 1957, **5**, № 6, 126—130, 147, 148 (франц.; рез. англ., исп.)

Для изучения влияния гемицеллюлоз (ГЦ) на свойства целлюлозы и в последующем на механич. свойства бумажного листа, зависящие от длины волокна и устойчивости Н-связей, изменяли отношение α-целлюлоза : пентозананы (ОЦП) и содержание лигнина (Л). ОЦП изменяли обработкой хлоритных холоцеллюлоз р-рами NaOH повышающейся конц-ии; содержание Л — постепенной делигнификацией нейтр. сульфитной полуцеллюлозы обработкой ее р-рами кислого хлорита повышающейся конц-ии. В полученных образцах измеряли разрывную длину, сопротивление продавливанию, надрыву (СН) и число двойных перегибов, а также продолжительность обезвоживания и толщину листа в зависимости от времени размола и ОЦП. Прочность связей между волокнами укрепляется короткими цепями ГЦ, более или менее отделяемыми от поверхности волокон в процессе размола. Л, пропитывающий волокна, придает им жесткость, препятствует поглощению воды, отделению цепей ГЦ и увеличению числа связей между волокнами. Оптимальному числу связей соответствует миним. толщина бумаги и максим. статич. прочности (разрывная длина, растяжение, СН и число двойных перегибов). Для получения хорошей СН необходимо иметь ненапряженную структуру листа и сохранить некоторое миним., но достаточное число связей между волокнами. Н. Э.

20053. Рациональное использование сульфатного мыла. Соколова А. А., Богомолов Б. Д., Леушева В. А. (Racjonalne wykorzystanie mydel siarczanowych. Sokołowa A. A., Bogomołow B. D., Leuszewa W. A.), Przegl. papiern., 1957, **13**, № 8, 239—243 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 48953

20054. О получении метилового спирта из подскипидарных вод сульфатцеллюлозных заводов. Медников Ф. А., Агранат А. Л., Бюл. научно-техн. информ. по результатам научно-исслед. работ. Ленингр. лесотехн. акад., 1957, № 47, 50—53

При разгонке (на ректификационной колпачковой колонне с 24 тарелками) подскипидарных вод из сдувок щел. варок целлюлозы выделен почти с полным выходом (87—100%) метанол, содержащий незначительные кол-ва сернистых соединений. Конц-ия метилового спирта в сдувках $\leqslant 1\%$. Выход очищ. метилового спирта при варке еловой древесины 1,8—2,5 *кг* на 1 *т* Ц, а при варке сосновой 13—15 *кг* на 1 *т* Ц. А. Х.

20055. Исследование работы центриклинера при помощи радиоактивных индикаторов. Каспер (An investigation of centri-cleaner performance using radiotracers. Casper Richard R.), Tappi, 1957, **40**, № 5, A174—A177 (англ.)

Исследовано влияние конц-ии массы на степень очистки вискозной крафт-целлюлозы (Ц) центриклинером (ЦК). В волокнистые отходы, взятые с третьей ступени очистки Ц на ЦК, снижающие фильтруемость вискозного р-ра, вводили изотоп J^{131} и добавляли их к предварительно очищ. Ц. Смесь пропускали через ЦК при различной конц-ии и отбирали образцы Ц для определения содержания J^{131} и приготовления вискозного р-ра для определения его фильтруемости. Установлены значительные улучшения в работе ЦК, когда конц-ия массы снижалась с 0,75 до 0,5%. Отмечается перспективность применения такой техники в целлюлозно-бумажном произ-ве. С. Иванов

20056. Методы характеристики целлюлозы. Рутисхаузер (Wie können Zellstoffe charakterisiert werden? Ruthishauser M.), Textil-Rundschau, 1957, **12**, № 4, 179—190 (нем.); Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, **23**, № 5, 137—145 (нем.; рез. франц.)

Характеристика целлюлоз (Ц) беленой и небеленой (для произ-ва бумаги), представляющих собой волокна самого разнообразного естественного происхождения, может быть достаточно полно осуществлена только при использовании физ., хим., микроскопич. методов исследования. Из хим. показателей определяют перманганатно-хлорное число, содержание золы и

смолы, пентозанов, гемицеллюлоз, их физ. степень помола, механич. прочности. Показана связь между установленными для данной Ц хим. величинами и свойствами бумаги. Н. Эвергетова

20057. Бумажная промышленность Норвегии. Булин П. П., Бум. пром-сть, 1957, № 10, 25—26

За период 1913—1954 гг. произ-во (тыс. *т*) в Норвегии целлюлозы всех сортов возросло с 304 до 587, древесной массы — с 377 до 638, газетной бумаги с 75 до 170, прочих видов бумаги с 104 до 300, картона с 10 до 130. А. Х.

20058. Перемещение грузов в бумажном предприятии. Дежан (La manutention dans une papeterie fabriquant une partie de ses pâtes. Desgeans L.), Papier, carton et cellulose, 1955, **4**, № 1, 65—68 (франц.)

20059. Сортировка бумаги в бумажном производстве. Ранс, Хендри (Inspection in the paper industry. Rance H. F., Hendry I. F.), Operat. Res. Quart., 1957, **8**, № 1, 30—42 (англ.)

Установлено, что сортировка не отличается точностью из-за отсутствия стандарта на сортировку и ошибок сортировщиц. Предложена новая схема отбора образцов брака и сделана попытка проанализировать факторы, влияющие на сортировку бумаги. С. Иванов

20060. Фильтрация воздуха в применении для вентиляции на бумажной фабрике. Мей (Air filtration as applied to paper mill ventilation. May James W.), Tappi, 1956, **39**, № 7, 464—468 (англ.)

Рассматриваются наиболее пригодные типы фильтров (Ф) для очистки воздуха, вентилирующего бумагоделательные машины. Если требования к степени очистки воздуха не особенно высокие, широко применяют липкие Ф. Воздух, меняя направление, ударяется о липкую поверхность Ф и частицы пыли прилипают к ней. Эти Ф пригодны для удаления частиц пыли > 8—10 μ. При более высоких требованиях к очистке воздуха применяют сухие Ф. Они служат меньше, чем липкие Ф, но удаляют частицы пыли размерами 1—2 μ. В сухих Ф нового типа фильтрующий слой выполнен из слоя стеклянного волокна толщиной 50 *мм*. С. Иванов

20061. Реконструкция бумагоделательной машины. Мак-Ферсон, Инграм (Paper mill rehabilitation involving rebuilding old paper machine versus a new machine. McPherson John A., Ingraham Harold G.), Tappi, 1955, **38**, № 7, 444—448 (англ.)

Описана реконструкция старой бумагоделательной машины на предприятии Mosinee Paper Mills Co. (США), увеличившая ее производительность с 60 *т* в сутки до 85—90 *т* в сутки при увеличении скорости от 245—365 *м/мин*, а также установка контрольно-измерительной аппаратуры. Приведена последовательность и описание всех работ, законченных в течение 6 недель. Е. Гурвич

20062. Развитие применения радиоизотопов в бумажной промышленности. Джонс (The development of radio-isotope applications in the paper industry. Jones E. W.), Paper Making, 1956, **75**, № 2, 7—10, 12—14 (англ.)

20063. О влиянии pH на потребление энергии при размоле и на свойства бумаги. Мюллер-Рид, Гюнтер (Über den Einfluß des pH-Wertes auf die Kraftwirtschaft des Mahlprozesses und die Papiereigenschaften. Müller-Rid W., Günther H. J.), Wochensbl. Papierfabr., 1957, **85**, № 12, 458, 460, 464, 466 (нем.)

Установлено, что размол целлюлозы (Ц) в нейтр. или щел. средах дает определенную экономию в уд. потреблении энергии по сравнению с размолом в кислой среде. Подкисление бумажной массы, проводимое при проклейке, всегда несколько снижает прочность бумаги. Особенно вреден размол в кислой среде для сульфатной Ц, поэтому $Al_2(SO_4)_3$ следует вводить при проклейке только в конце размола, тогда как для сульфитной Ц это не имеет существенного значения. Для повышения прочности бумаги рекомендуется проклеивать бумажную массу в щел. среде. С. Иванов

20064. Исследования размола на мельнице Иокро. Экстам (Investigations on beating with the «Jokro-Mühle». Ekstam Torsten), Paperi ja puu, 1957, **37**, № 6, 309—316 (англ.; рез. нем., финск.)

Исследован процесс размола бумажной массы на мельнице Иокро в сравнении с размолом в ролле Валлея. Результаты размола устанавливали путем изготовления отливок по немецкой и финской методике. Показано, что на мельнице Иокро бумажная масса размалывается несколько быстрее, нежели на ролле Валлея; при размоле в мельнице Иокро, так же как и при размоле в мельнице Лампена, получается бумага с меньшим сопротивлением раздиранию по сравнению с бумагой размолотой в ролле Валлея. Прочность на разрыв и продавливание для сульфитной целлюлозы (Ц) выше, а для сульфатной Ц ниже при размоле в ролле Валлея. При испытании отливок из беленой Ц на прочность по немецкому и финскому методу получаются совпадающие результаты. При испытании же небеленых сульфитных Ц и сульфатных Ц совпадающие результаты получаются только по показателю сопротивления раздиранию, тогда как по показателям сопротивления разрыву и продавливанию получаются несовпадающие результаты. С. Иванов

20065. Некоторые вопросы теории и практики проклейки бумаги. Пузырев С. А., Синькова С. Н., Бум. пром-сть, 1956, № 11, 8—12

Максимум адсорбции соединений Al всеми видами целлюлоз (Ц) находится при pH 5,0—5,5; начиная с pH 4,3 Al находится в виде сернокислой соли и адсорбируются только ионы Al. При pH массы 4,5—5,0 клей удерживается в меньшем кол-ве, чем при pH 4, но степень проклейки бумаги (Б) при этом выше. Гигроскопичность Ц не влияет на качество проклейки. При выработке клееной Б необходимо применять Ц с pH ее водной вытяжки 5,6—7,2. Последовательность введения проклеивающих в-в следующая; клей, $Al_2(SO_4)_3$, каолин (клей-пасту можно вводить после глинозема). Значения pH массы по потоку: перед введением клея 6,0—7,5; после подачи глинозема — 4,5—5,0 (для бурового и белого клея) и 4,8—5,2 (для высокосмоляного и клея-пасты); массы в напорном ящике — 4,5—6,5 (контролировать потенциометром со стеклянным электродом). После введения каждого компонента массу интенсивно и равномерно перемешивают. Для обеспечения надлежащей степени проклейки Б т-ра большинства сушильных цилиндров должна быть > 105°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 28743 Л. Михеева

20066. Усовершенствование процесса проклейки бумаги. II. Проклейка бумаги в щелочной среде. Симионеску, Дьяконеску, Калистру, Поппель, Фельдман, Григораш, Опря, Корлэцяну, Асандей, Чернэтеску, Венгер (Contributii in problema incleierii hirtiei II Incleierea în mediu alcalin. Simionescu Cr., Diaconescu V., Calistru E., Poppei Em., Feldman Dorel, Grigoras Marg., Oprea I., Corlăţeanu Elena, Asandei N., Cernătescu Agata, Wenger Iulius), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1955, **1**, № 1-2, 107—122 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследован метод проклейки бумаги в щел. или слабощел. среде. Производственная проверка способа подтвердила достоинства нового метода, а именно:

снижается расход $Al_2(SO_4)_3$, исключается необходимость пользования цветными металлами для изготовления сеток, повышаются качеств. показатели бумаги. Внедрение нового метода в произ-во не требует изменения обычных технологич. схем и не отражается на производительности оборудования. К. Маркузе

20067. **Отделка бумаги растворами и эмульсиями нитроцеллюлозы. Целлин** (Papierveredelung mit Nitrozellulose. Cellin), Allgem. Papier-Rundschau, 1955, № 2, 49—51 (нем.)

20068. **Усовершенствование в процессе нанесения поверхностного покрытия на бумагу при ее изготовлении на бумагоделательной машине. Роуленд** (Progress notes on machine coating. Rowland B. W.), Tappi, 1955, 38, № 11, 688—690 (англ.)

20069. **О теории сушки бумаги. Сойнинен** (Paperin kuivauksen lämpöteoriaa. Soininen M.), Paperi ja puu, 1956, 38, № 10, 491—498 (финск.; рез. англ.)

Интенсивность испарения влаги из бумажного полотна (БП) уменьшается по направлению к концу сушильной части бумагоделательной машины (вследствие снижения тепловой мощности БП). При 100° БП давление водяного пара в нем создает диффузный паровой поток, который как бы увеличивает его теплопроводность, зависящую также от натяжения сушильных сукон. За счет вторичного испарения из сушильных сукон удаляется более 50% всего кол-ва удаляемой сушкой влаги. Тепло сушильных цилиндров расходуется, в основном на испарение влаги из бумаги, а тепло сукносушителей — на возмещение тепловых потерь. Благодаря высокой т-ре БП скорость удаления влаги не зависит от скорости движения воздушного потока. Рекомендуется упрощенная теория расчета удаления конденсата из сушильных цилиндров и установка на быстроходных машинах стационарных сифонов вместо сифонов вращающихся. Приведена ф-ла теплового баланса. М. Белецкая

20070. **Возникновение распределения скорости и давления в трущемся потоке регистрового валика. Мейер** (Die Entstehung von Geschwindigkeits- und Druckverteilung bei der reibenden Registerwalzenströmung. Meyer H.), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 21, 747—750 (нем.; рез. шведск., англ.)

Показано как может быть упрощена проблема обезвоживания бумажной массы на регистровых валиках бумажной машины, не пренебрегая вязкостью воды, путем использования гидродинамич. ур-ний, при применении их к пограничному слою. Решение достигается при условии принятия непрерывности в начальной области распределения давления. Начальная скорость обезвоживания находится в соответствии с другими теориями обезвоживания, в частности, с концепцией Wrist'а и присходит так же, как и при действии поршня насоса. С. Иванов

20071. **Влияние сетки на скорость обезвоживания суспензии волокна. Брехт, Эрфурт, Фольк** (Der Einfluß der Siebbeschaffenheit auf die Entwässerungsgeschwindigkeit einer Stoffsuspension. Studie am ruhenden Sieb. Brecht Walter, Erfurt Horst, Volk Wilhelm), Das Papier, 1956, 10, № 17-18, 395—402 (нем.; рез. англ., франц.)

Опыты проводили на аппарате с неподвижным креплением сеток, отличающихся между собой по характеру плетения, толщине проволоки и размеру отверстий (живое сечение сеток 26,2; 27,45; 27,65 и 41,53%). В процессе исследования и теоретич. расчетов скорости течения суспензии в ламинарных потоках определена «критическая плотность» (КП) полотна при обезвоживании суспензии сульфитной целлюлозы. КП представляет собой вес 1 $м^2$ мокрого полотна (расчет на сухой вес), при котором разность скоростей обезвоживания его через две крайние (по величине живого сечения) сетки уменьшается на величину, равную 10% разности скоростей протекания чистой воды (без волокна) через те же номера сеток. Приведена методика исследования. М. Белецкая

20072. **Удерживание бумагой серы, присутствующей в мочевиноформальдегидной смоле анионной формы и миграция смолы в процессе сушки — опыты с радиоактивной серой. Хадсон, Джеймс, Путман** (The retention by paper of sulphur present in anionic urea formaldehyde resin and the migration of resin during drying — tests with radioactiv e sulphur. Hudson F. L., James H., Putnam J. L.), Tappi, 1955, 38, № 9, A166—A169 (англ.)

20073. **Воздух в бумажной массе. Бодуэй** (Gas in papermaking stock. Boadway I. D.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 3, 185—189, 194 (англ.)

Наличие воздуха в напорном ящике способствует пенообразованию, затрудняет прохождение массы через щель на сетку и обезвоживание массы на сетке. Если воздух из массы будет удален, возможно изменение конструкции мокрой части бумагоделательной машины. Существуют различные способы определения наличия воздуха в бумажной массе. Наилучшим способом удаления воздуха из массы является отсос его под вакуумом. Е. Гурвич

20074. **Влияние температуры и влажности воздуха на старение бумаги. Ягбрвова Р. Р.,** Бум. пром-сть, 1957, № 1, 15—16

При выдерживании бумаги (Б) в течение 100 суток при 25 и 35° и ~ 73% относительной влажности воздуха (ОВВ) механич. прочность не снижалась. После выдерживания при 55° в течение 100 суток сопротивление излому у газетной Б резко уменьшалось. Тепловое воздействие при 80° и высокой ОВВ (59—73%) вызывает резкое понижение сопротивления Б излому (на 50—61% после 5 суток и на 78% после 10 суток); при 20% ОВВ сопротивление излому уменьшается на 4—14% после 5 суток и на 64% после 25—30 суток. Сопротивление разрыву Б и pH изменяются медленно. Общее кол-во СООН-групп (определение кальцийацетатным способом) у газетной Б после 20 суток старения возросло на 36,3%. Растворимость типографской Б в 7,4%-ном р-ре NaOH при 20° возросла на 16,9% после 5 суток старения и на 53,2% после 30 суток старения. Л. Михеева

20075. **Применение веществ, придающих устойчивость бумаге и картону против плесени. Хьюз** (The application of mouldproofing agents to paper and board. Hughes R. L.), World's Paper Trade Rev., 1957, 148, № 7, 506, 508, 510 (англ.)

На микробиологич. устойчивость (МУ) бумаги и картона влияет природа волокна, клеящие и покровные материалы, присутствующие в бумаге, т-ра и влажность окружающей среды, а также другие материалы, с которыми соприкасается бумага. Для придания бумаге МУ применяют ядовитые хим. реагенты, напр. ртуть-органич. соединения, пентахлорфенолятнатрия, эмульсии 8-хинолинолята меди. Рассмотрены способы применения этих в-в и эффективность их применения. С. Иванов

20076. **Бумага и качество печати. Строн** (Paper and letterpress printing quality. Strachan K. L.), Print. Equipm. Engr, 1956, 87, № 2, 40—42, 73—75 (англ.)

Обсуждены определения некоторых из наиболее важных свойств печатной бумаги (Б), а именно профиль поверхности и впитываемость типографской краски. Под профилем поверхности следует понимать неоднородность поверхности, которая может быть выражена другими характеристиками: средней толщиной Б, однородностью толщины, гладкостью и структурой поверхности. Под отношением типографской краски к

Б понимают передачу и впитывание краски в Б во время печатания. Это свойство зависит от восприятия краски, впитывающей способности и однородности Б. Качество печати можно правильно оценить только по результатам печатания целой партии Б. Рассмотрены также и другие вопросы качества печати (просвечиваемость, приводка Б при печатании, подгонка цвета, допуски при печатании, гладкость печати). С. Иванов

20077. Требования к бумаге при печатании литографским способом. Шалвей (Printing of paper by the lithographic process. Shalvoy Ray), Tappi, 1955, **38**, № 8, 146A—148A (англ.)

Описаны особенности литографского способа печатания и обусловливаемые им требования к бумаге (Б) (наименьшая степень деформации; требуемая влажность Б (5,5—6%) и равномерное распределение ее по всему листу Б; отсутствие дыр, грязи и пятен слизи; постоянство веса 1 $м^2$ Б по всему полотну Б).

М. Белецкая

20078. Использование методов физической химии для объяснения процесса пергаментирования. Скалицкий, Вондракова (Fysikální chemie pergamentačního procesu. Skalický Č., Vondráková M.), Papír a celulósa, 1957, **12**, № 9, 194—198 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Исследованы явления частичного растворения целлюлозы (Ц) в этом процессе. При помощи рентгенограмм сравнивали влияние на пергаментирование кислотного и щел. набухания у волокон. Ц различных сортов и различных бумаг — основ. При изучении процесса набухания Ц, как функции конц-ии H_2SO_4, найдено, что набухание не влияет на свойства пергамента.

А. Х.

20079. Вопросы устранения запаха и вкуса упаковочных бумаг. Уолпер (Odor and taste problems of packaging papers. Wolper Paul K.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1955, 8, № 9, 78, 80 (англ.)

Рассмотрены вопросы возникновения и наличия неприятного запаха и вкуса в таких бумагах. Указывается необходимость подбора таких компонентов при печатании, меловании, парафинировании, покрытиях, которые обладают миним. запахом и вкусом. В связи с тем, что в-ва, придающие неприятный вкус и запах, летучи, отмечается большое значение сушки и каландирования в процессе произ-ва упаковочных бумаг.

Е. Гурвич

20080. Некоторые свойства бумажной массы для изготовления конденсаторной бумаги. Сушкова Н. Д., Бум. пром-сть, 1957, № 9, 5—7

Электрическая прочность (ЭП) бумаги (Б) как кратковременная, так и длительная достигает максимума при оптимальном обезвоживании массы. При одинаковом времени обезвоживания массы ЭП бумаги зависит от характера разработки волокна (их средней длины, кол-ва слизи). Чрезмерный размол волокна вызывает снижение ЭП бумаги. Для выработки Б, которая обеспечила бы длительный срок службы конденсаторов, рекомендуется масса с оптимальной степенью гидратации при достаточно высокой величине средней длины волокна. В частности для Б КОН-11-8 время обезвоживания массы на листоотливном аппарате должно находиться в пределах 350—450 сек., а весовой показатель, характеризующий среднюю длину волокна,— равняться 70—80 *дг*. А. Хованская

20081. Стабилизация хлорированного нафталина «восколь» при помощи антрахинона. Буцк, Сицинский (Stabilizacja woskolu przy pomocy antrachinonu. Buck Józef, Siciński Zbigniew), Prace Inst. elektrotechn., 1956, 5, № 16, 1—12 (польск.; рез. русск., англ. франц.)

Испытаны электротехнич. и другие свойства бумаги для конденсаторов, пропитанной хлорированным нафталином (восколем, головаксом) с 0,5% антрахинона. Указаны преимущества добавки антрахинона.

С. Войткевич

20082. Применение диатомита в качестве наполнителя бумаги. Кашинская (Zastosowanie ziemi krzemionkowej jako wypelniacza papierów drukowych. Kaszyńska Janina), Prace Inst. celul.-papiern., 1956, 5, № 2, 18—22 (польск.; рез. русск., англ.)

Диатомит (Д) отличается удовлетворительной белизной (~78%) небольшим уд. в. 1,82 *г/см³*, но величина его частиц довольно большая; диаметр некоторых из них > 60 μ (остаток на сите в 10000 отверстий на 1 *см²* составляет 19%), содержание Fe изменяется в пределах 0,3—3,0%. Последние два показателя делают Д наполнителем худшего качества, чем каолин, но все же пригодным для наполнения печатных бумаг (Б). Удерживаемость Б этого наполнителя 71%. Прозрачность, гладкость, лоск Б того же порядка, как и Б, наполненной каолином.

А. Х.

20083. Применение пластмасс в бумажной промышленности. Фландер (Plasternas användning i pappersindustrin. Flander Walter), Paperi ja puu, 1957, 39, № 2, 51—57 (шведск.; рез. англ.)

Обзор использования пластмасс в качестве материалов для машиностроения в бумажной пром-сти.

М. Нагорский

20084. Влияние состава массы на механическую прочность изоляционного волокнистого картона. Фиклер (Fibersammansättningens inverkan på hållfasthetsegenskaperna hos porösa träfiberskivor. Fickler Hans-Heinrich), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 8, 289—295 (шведск.; рез. англ., нем.)

Массу (М) различного состава по волокну получали размолом на дефибрере (тип О) и рафинере (тип RB) системы Асплунда до одинакового градуса помола. Опытные образцы картона (К) отливали на лабор. листоотливной аппаратуре при одинаковых условиях прессования и сушки. Установлено, что механич. прочность изоляционного К является функцией его уд. веса, который изменяется в зависимости от градуса размола М и используемого (при изготовлении К) давления. При постоянном давлении прессования зависимость между механич. прочностью и уд. весом линейная. Степень разработки волокна (градус помола) имеет определенное влияние на свойства изоляционного К. Состав М по волокну при разработке ее до одного и того же градуса размола и использования одного и того же оборудования оказывает незначительное влияние на механич. прочность изоляционного К. Выводы относятся в одинаковой степени к М, размалываемой в одну или несколько ступеней, но до одинакового градуса размола. М. Белецкая

20085. Улучшение качества картона из соломы. Эрнст, Кларк (Strawboard improving. Ernst A. J., Clark T. F.), Fibre Containers, 1957, **42**, № 3, 40, 45 (англ.)

Отмечается повышение (за период 1946—1955 гг.) однородности гофрированного картона из соломы и его механич. показателей (прочность, сминаемость, продавливание и разрыв). Л. М.

20086. Новый сорт гофрированного картона для экспортной тары. Богачек (Nový druh vlnité lepenky pro exportní obaly. Boháček J.), Papír a celulósa, 1957, **12**, № 9, 206—208 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Испытан новый сорт пропитанного гофрированного картона для упаковки ломкого экспортного товара. Новый материал удовлетворяет всем требованиям на упаковку такого товара.

А. Х.

20087. На Международном совещании по производству волокнистых плит (Варшава, май 1957 г.).

Бурков В. И., Нумеров Б. Н., Бум. пром-сть, 1957, № 10, 27—28

20088. **Целлюлоза для плит различного типа. Йонэдзава** (纖維板用パルプについて. 米澤保正), 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1955, 10, № 2, 5—9 (японск.)

20089. **Техника содержания и организации ремонта оборудования на целлюлозно-бумажном предприятии. I. Шауди, II. Аллисон** (Engineering a maintenance organization for a pulp and paper mill. I. Shoudy Charles A., II. Allison Arthur W. Jr.), Paper Mill. News, 1956, 79, № 34, 78—79, 80, 82, 83—84, 103 (англ.)

20090. **Перемешивание массы. Лейбовиц** (The mixing of slurries. Leibovic K. N.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 391, 452—456 (англ.)

Рассмотрено перемешивание неньютоновских жидкостей и, в частности древесно-целлюлозной волокнистой массы, с целью дать методику получения исходных параметров для расчета мешальных устройств для бумажной и целлюлозной массы. Выведены ур-ния для расчета максим. потребной мощности при перемешивании и для определения скорости, при которой масса разбивается на волокна. С. Иванов

20091. **Современные направления в производстве мокрых сукон. Хейл** (Modern trends in the manufacture of wet felts. Heil Frederick P.), Tappi, 1955, 38, № 12, 175A—177A (англ.)

Мокрые сукна для бумагоделательных машин улучшают путем нового оборудования, контроля за их изготовлением, использования новейшей техники, улучшения характера плетения ткани сукон, изготовления сукон с синтетич. волокном и усовершенствования хим. обработок сукон. М. Б.

20092. **Оборудование и способы производства парафинированных бумаг. Хаскелл, Эликер** (Waxed papers-production methods and equipment. Haskell W. D., Eliker R. R.), Tappi, 1955, 38, № 3, A148—A153 (англ.)

Рассмотрены машины и методы работы при произ-ве различных типов парафинированных бумаг. Поверхностные покрытия улучшают применением смеси парафина и полиэтилена. М. Белецкая

20093. **Лабораторное изучение гидроразбивателя Мордена. Каски** (Laboratory studies on the Morden «Slushmaker». Caškey Frank E.), Paper Mill News, 1957, 80, № 30, 16—18, 20 (англ.)

Гидроразбиватель Мордена применяют для роспуска сухой целлюлозы, переработки макулатуры и оборотного брака, а также для роспуска влагопрочной бумаги и облагораживания макулатуры. Изучение проводили на аппарате лабор. типа с диаметром ротора 110 *мм*, загрузкой 1,8 *кг* и в аппарате промышленного типа с диаметром ротора 425 *мм* и загрузкой 90 *кг* при 6%-ной конц-ии массы. Установлено, что оптимальный зазор между ножами ротора и кольца аппарата составляет 0,8 *мм*. При этом зазоре наблюдалось лучшее дефибриллирующее действие и меньший расход энергии. Без кольца невозможно получить достаточно хорошее дефибриллирующее действие аппарата. Увеличение скорости ротора с 650 до 750 об/мин снижает время обработки материала в 2 раза, а расход энергии — на $>25\%$. Для каждой конц-ии массы имеется своя оптимальная скорость вращения ротора. Для эффективной работы аппарата требуется интенсивная циркуляция массы в ванне гидроразбивателя, но не слишком турбулентная. С увеличением т-ры массы снижается время, потребное на дефибриллирование. С. Иванов

20094. **Облегченная кислотоупорная конструкция барабанов сгустителей. Максимов В. И.,** Бум. пром-сть, 1957, № 10, 20—21

Описана новая облегченная сварная конструкция сгустительного барабана (для целлюлозной и бумажных масс) из кислотоупорной стали Х18Н12М2Т. Вес нового барабана 970 *кг* против 2—2,5 *т* старого. Металлич. части его хорошо сопротивляются коррозии и не нуждаются в защитных покрытиях. А. Х.

20095. **К вопросу об измерении температуры движущейся поверхности. Немцев Н. Ю.,** Бум. пром-сть, 1957, № 9, 13—14

Отмечается неудовлетворительность применения прижимных чувствительных элементов (ленточной термопары, спец. термометров сопротивления) для непрерывного измерения и автоматич. регулирования т-ры поверхности сушильных цилиндров бумагоделательной машины и каландровых валов. Для этих целей предлагается вращающаяся термопара, как обеспечивающая объективный контроль за т-рой и ее автоматич. регулирование. А. Х.

20096. **Прибор для быстрого контроля кислотности среды. Каганский М. Г., Фридлянский Г. В.,** Бум. пром-сть, 1956, № 11, 20—22

Приведена принципиальная схема и описана конструкция pH-метра конструкции ЦНИИБ. Прибор питается от сети переменного тока напряжением 127—220 *в*, и имеет двухкаскадный электродный усилитель со стабилизированным питанием (в обоих каскадах применена отрицательная обратная связь за счет сопротивлений). pH-метр крайне прост в работе и особенно удобен в тех случаях, когда требуется большое кол-во измерений кислотности среды. Л. Михеева

20097. **Регулирование плотности полотна бумаги с помощью установки с бета-излучением. Ван-ден-Аккер** (Beta- ray gage control of basis weight — abstract. Van den Akker J. A.), Tappi, 1955, 38, № 12, 173A—174A (англ.)

20098. **Контрольно-измерительные приборы в бумажной промышленности. Болс** (Instrumentation in the paper industries. Balls B. W.), Process Control and Automat., 1957, 4, № 6, 220—222 (англ.)

Применение автоматизации наиболее целесообразно при регулировании конц-ии массы, подаваемой на бумажную машину, и регулирования влажности вырабатываемой бумаги (Б). Затраты на соответствующие автоматич. контрольно-измерительные приборы окупаются через 3 месяца в результате увеличения производительности машины, уменьшения брака, выработки Б с минимально допускаемым весом, исключения пересушки Б и сокращения кол-ва лабор. анализов. Отмечается, что в английской бумажной пром-сти недооценивается эффективность внедрения автоматизации технологич. процессов. В. А.

20099. **Исследование точности работы аппарата Мюллена. Юханссон, Юрдансcон** (Investigation of the Mullen tester. Johansson O., Jordansson L.), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 20, 707—711 (англ.; рез. шведск., нем.)

Исследована степень точности работы приборов, определяющих сопротивление бумаги (Б) продавливанию (Мюллен). При нормальных условиях испытания максим. отклонение между двумя средними величинами (в 95% определений), полученными по двум различным аппаратам, при испытании Б достаточной однородности, составляет 8—13%. При сопротивлении Б продавливанию $\sim 2{,}1$—$2{,}8$ *кг/см²* точность получаемых результатов снижается. Наиболее серьезные ошибки при работе различных аппаратов обусловливаются динамич. погрешностями стрелки манометра. М. Белецкая

20100. **Новый аппарат для регулирования влаги в бумаге. Энгел** (New web conditionen controls addition of moisture to paper. Engel Lawrence), Paper Mill News, 1957, 80, № 27, 70 (англ.)

Аппарат устанавливают между каландром и накатом на бумагоделательной машине, после каландра на станках для поверхностной окраски бумаги (Б) и после сушильной части в других операциях бумажного произ-ва. Работа аппарата синхронизирована с другими операциями машины или станка, на которых он установлен. Аппарат состоит из стальной камеры, облицованной алюминием, в наружной части которой при помощи парового змеевика поддерживают определенную т-ру для устранения конденсации влаги и капели, и ряда насадок из нержавеющей стали, через которые на движущееся полотно Б поступает насыщ. пар низкого давления, конденсирующийся в Б. При остановке бумагоделательной машины или станка подача пара для увлажнения автоматически прекращается. Избыток пара удаляется вытяжной вентиляционной системой. С. Иванов

20101. Прибор для определения светопроницаемости кальки. Кугушев И. Д., Мокшин Ф. А., Роговский В. П., Бум. пром-сть, 1957, № 10, 11—12

Метод определения светопроницаемости кальки (СК) по стандартным штрихам, видимым через наложенные друг на друга листы, неточен. Для определения СК сконструирован прибор, основанный на измерении поглощаемого света при прохождении его через бумагу. Прибор имеет 2 фотоэлемента, регистрирующих степень поглощения калькой светового потока, идущего от одного источника. Свет просвечивает испытуемую бумагу и эталон. В качестве эталона принята диафрагма со светопроницаемостью, соответствующей бумаге в 10 полос. А. Хованская

20102. Статистический контроль качества в целлюлозно-бумажном производстве. Часть I. Шелдон (Statistical quality control in pulp and paper operations. Part 1. Sheldon Fred), Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 3, 22, 24, 28, 30 (англ.)

20103. Нормализация терминологии в целлюлозно-бумажной промышленности. Новак (Papírenské názvosloví. Novák J.), Papír a celulósa, 1957, 12, № 9, 203—205 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

В Чехословакии для указанных целей создан спец. комитет, который составил полный список сортов бумаги и картона вместе с соответствующими определениями. Этот список будет являться официальным стандартом. Комитет разрабатывает стандарт «Свойства бумаги и картона» и «Испытания бумаги и картона». А. Х.

20104. Измерение влажности в движущемся сукне при помощи бета-лучей. Осборн, Уиккер (Beta ray measurements of moisture in running felts. Osborn R. V., Wicker Dan B.), Tappi, 1956, 39, № 7, 480—485 (англ.)

Измерения бетаметром (БМ) производили в двух пунктах на сукне (С) первого пресса до и после прессовых валов, при работе бумагоделательной машины на скорости 241—257 *м/мин* при различных давлениях прессования, при разной бомбировке валов и при работе сукномойки Виккери. БМ был откалиброван на различных образцах С с известной влажностью. Установлено, что БМ пригоден для измерения влаги и посторонних в-в, присутствующих в С. Сухость С и кол-во отжимаемой влаги из бумажного полотна прямо пропорционально давлению прессования. При помощи БМ можно судить о бомбировке прессовых валов и об эффективности работы сукномоечных устройств. БМ можно переставлять из одного пункта пресса в другой, а его показания достаточно чувствительны и точны. С. Иванов

20105. Об анализе древесных материалов. Сообщение 1. Анализ древесно-стружечных плит. Зейферт (Beiträge zur Analyse von holzhatigen Werkstoffen 1. Mitt.: Zur Analyse von Holzspanplatten. Seifert Karl), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 9, 328—332 (нем.)

Вырезают образец параллельно расположению стружки, грубо измельчают и в навеске измельченного материала определяют содержание воды высушиванием при 105° до постоянного веса. Для определения кол-ва древесной стружки навеску 2 *г* погружают на 24 часа в 50 *мл* 30% H_2O_2 при 20°; остаток отфильтровывают, промывают водой, высушивают и взвешивают (Вводят поправку на убыль веса древесины под действием H_2O_2, составляющую для бука 1,6, сосны 2,2, ели 1,4%, при легкой стружке поправка увеличивается на 0,4%). Для определения гидрофобных компонентов (в основном парафина) навеску 20—30 *г* обрабатывают H_2O_2 и вместе с H_2O_2 экстрагируют CCl_4 или дихлорэтаном; в р-р переходят, кроме гидрофобных добавок, смолистые, жиры и в очень малом кол-ве неомыляемые, присутствующие в древесине. Экстракт CCl_4 упаривают, повторно обрабатывают кипящей спирт. щелочью, экстрагируют и после испарения р-рителя определяют вес нерастворимого в воде осадка неомыляемых. Содержание синтетич. смол вычисляют по разности: % смол = 100 — (% содержание древесины + поправка + % парафина + % влажности); расхождения между параллельными определениями в средней пробе ~ 0,1%. Н. Рудаков

20106. Органолептические методы контроля на специализированной бумажной фабрике. Шрир (Organoleptic quality control in a specialty paper Mill. Schrier Bruce H.), Tappi, 1955, 38, № 9, A175—A176 (англ.)

Производство упаковочных материалов без запаха основывается на произ-ве сырых материалов без запаха. Приведены методы контроля. М. Б.

20107. Проклейка писчих бумаг. Ришар (Collage du papier d'écriture. Richard Paul), Scribe, 1956, № 26, 9—19 (франц.)

Приведены примеры рецептур чернил, наиболее пригодных для испытания бумаг (немецкие чернила Нолля и американские, принятые ТАППИ). Для проведения пробных линий на бумаге рекомендованы перья — лопатки. Рассмотрено значение pH чернил, клея, состава бумаг. М. Нагорский

20108 П. Способ обработки древесной целлюлозы для снижения молекулярного веса. Самуэльсон (Sätt att behandla trächellulosa för sänkning av molekylvikten. Samuelson H. O.) [MO och Domsjö AB], Швед. пат. 155388, 24.07.56

Для снижения вязкости (В), древесную целлюлозу (Ц), преимущественно высоковязкую, обрабатывают при т-ре ниже 100° NaOH (I). Если набухание производят при 0—45°, то конц-ия I должна составлять 6—20%, при т-ре ~ 20° конц-ия I до 8%; при более высоких т-рах конц-ия выше, а при более низких ниже. Затем древесную Ц обрабатывают р-ром, содержащим от 1 до 12% I, считая на вес Ц при т-рах выше 100°, предпочтительно между 110 и 140°. При этом степень полимеризации снижается на 30—80%, предпочтительно на 40—70%. Для процесса можно использовать отходы сосновой и еловой Ц, или неполностью проваренную массу (М), а также и березовую сульфитную М. Для р-ра можно использовать белый щелок. После варки с I полученную М подвергают отбелке ClO_2 в кислой среде. Варку можно осуществлять непрерывным процессом при конц-ии М 12—25%. Согласно примера в патенте, сульфитная М с В 160 *спуаз* после такого рода обработки обретает В 26 *спуаз.* Беленая Ц содержит (в %) α-целлюлозы [...], пентозанов 0,3 и экстрактивных в-в 0,2. М. Нагорский

20109 П. Способ получения производных целлюлозы. Боддиккер, Грейбил (Process for produc...

cellulose derivatives. Boddicker Floyd L., Graybeal Paul E.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2749336, 5.06.56

В процессе получения простых эфиров целлюлозы (Ц), напр. карбоксиметилцеллюлозы (I), с заданной вязкостью р-цией Ц с щелочью, напр. NaOH, с этерифицирующим агентом, напр. монохлоруксусной к-той (II) в среде суспендирующего в-ва, напр. изопропанола (III), в реакционную массу для регулирования вязкости вводят до прибавления III окислитель — соль HXO (X — галоид), предпочтительно гипохлорит Na (IV), перекись или периодат. Для получения I с заданной вязкостью: NaOH от 50% конц-ии до безводн. 100% смешивают с водн. III конц-ии ~87%, отделяют слой водн. NaOH конц-ии < 50%, содержащий III в качестве примеси (~ 0,5%), (III удаляют нагреванием), от слоя III, содержащего > 87% III, слой водн. NaOH вводят в р-цию с Ц (из расчета 0,1—2 ч. NaOH на 1 ч. Ц, при конц-ии NaOH 0,02—1 ч. на 1 ч. воды) и, одновременно или последовательно, вводят IV, после чего образовавшуюся щел. Ц суспендируют в III и этерифицируют II (из расчета 0,01—3 ч. II на 1 ч. Ц в первоначальной реакционной смеси). Таким образом устраняют р-цию между IV и III. Способ пригоден для получения карбоксиэтил-Ц, карбоксипропил-Ц и карбоксибутил-Ц, а также этил-, пропил-, бензил- Ц, карбоксиметилоксиэтил-Ц, сульфоэтил-Ц и др. Примеры (в вес. ч.): а) После размешивания 552 ч. 87%-ного III и 23 ч. NaOH отделяют слой щелочи, содержащий 33% NaOH, нагревают 2 часа при 95—100° для удаления III, охлаждают до 20°, прибавляют 17,5 ч. р-ра IV, содержащего 6% активного Cl, смесью обрызгивают в течение 1 часа 35 ч. измельченной древесной Ц в смесителе при размешивании, размешивают еще 1 час, полученную щел. Ц прибавляют к слою III, размешивают 45 мин., прибавляют 24,5 ч. II, причем т-ра поднимается до 70°; при этой т-ре размешивают 2,5 часа, нейтрализуют, промывают метанолом, сушат и получают белый пушистый порошок I, вязкость (В) 2%-ного водн. р-ра 18 *спуаз*, окраска р-ра 1,0 (по шкале с оптимальной окраской 0,5). б) Ц обрызгивают р-ром NaOH при 10—20°, затем р-ром IV; получают I с В 2%-ного водн. р-ра 47 *спуаз* и окраской 1. в) Аналогично а, но р-р NaOH не освобождают от III и в щел. Ц пропускают Cl до поглощения 3% Cl от веса исходной Ц; В 2%-ного водн. р-ра I 31 *спауз*, окраска 2,0. Ю. Вендельштейн

20110 П. Получение производных эфира целлюлозы. Грасси, Клаг (Preparation of cellulose ether derivatives. Crassie Vernon R., Klug Eugene D.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2748111, 29.05.56

В процессе произ-ва ацетата оксиэтилцеллюлозы (I), однородного по составу со степенью полимеризации (СП), соответствующей приведенной вязкости (ПВ) не менее 0,8 (в ацетоне), технич. оксиэтилцеллюлозу (II), содержащую не более 1,4 OC_2H_5 на единицу ангидроглюкозы (ЕА) и менее 0,2% золы, промывают водн. жидкостью (не щелочной по фенолфталеину), содержащей не менее 20 вес.% воды (напр., водой, водн. спиртом или водн. CH_3OH), затем инертным, летучим, смешивающимся с водой органич. р-рителем, содержащим не более 15 вес.% воды (напр., безводн. CH_3OH или азеотропной смесью изопропанола (III) и воды), сушат при т-ре до 70° до полного удаления р-рителя и ацетилируют полученную однородную, весьма реакционноспособную II. Пример: (здесь и далее вес. ч.) 1 ч. измельченного хлопкового пуха суспендируют в 24 ч. 87%-ного водн. III, помещают в автоклав, вытесняют воздух N_2, в течение 10 мин. при размешивании прибавляют 0,8 ч. 50%-ного водн. р-ра NaOH, размешивают 1 час, прибавляют р-р 0,36 ч. окиси этилена в 0,8 ч. 87%-ного III в течение 1,5 часа нагревают до 65—69°, размешивают 5 час., суспензию II нейтрализуют CH_3COOH, отделяют от жидкости, сырую II суспендируют в 44 ч. смеси воды и CH_3OH (30 : 70), отсасывают, промывают безводн. CH_3OH, сушат ~ 16 час. в вакууме при 65° и перед ацетилированием выдерживают несколько дней при 21° и 50% относительной влажности, получая II пористой структуры с содержанием золы 0,004% (считая на Na_2SO_4) и 0,45 OC_2H_5 на ЕА; 1 ч. такой II предварительно обрабатывают 0,45 ч. лед. CH_3COOH 4 дня при 20°, затем пропитывают в котле с мешалкой и обратным холодильником ацетилирующей смесью из 2,78 ч. уксусного ангидрида, 5,25 ч. метиленхлорида (IV), 0,0048 ч. 67%-ной $HClO_4$ и 0,0115 ч. водн. 67,7%-ного р-ра $ZnCl_2$ при 5°, при размешивании повышают т-ру до 35° и продолжают ацетилирование 3,5 часа, доводя т-ру до 47° (вязкость массы соответствует 120 сек. падения стального шарика диам. 1,5 *мм* через 25 *мм* массы при 40°); прибавляют 1,64 ч. 50%-ной водн. CH_3COOH, 0,55 ч. 32%-ного водн. р-ра ацетата Na, отгоняют IV, остаток разбавляют 3,1 ч. CH_3COOH, медленно при размешивании прибавляют воду до появления опалесценции, осаждают избытком воды, промывают водой и сушат на воздухе при 55°. СП, получаемой I отвечает ПВ 2,5 (в ацетоне), содержание OC_2H_5 0,45 и ацетилов 2,94 на ЕА; продукт полностью растворяется в IV, дихлорэтилене, диоксане, ацетоне и этилацетате, однороден и особенно пригоден для получения особо прочных и гибких пленок. В других примерах, являющихся вариантами предыдущего (замена безводн. CH_3OH при промывке 87%-ным III, применение H_2SO_4 как катализатора при ацетилировании), описан также частичный гидролиз I для получения продуктов, применяемых в произ-ве пластмасс. Н. Эвергетова

20111 П. Усовершенствования в производстве бумажной массы и получаемые продукты. Фрейд, Фраш (Perfectionnements à la fabrication de pâte à papier et produits en résultant. Freud Herbert Manfred, Frasch Jean). Франц. пат. 1114001, 6.04.56

Для более совершенного осаждения на волокно окислов металлов суспензию целлюлозной массы (ЦМ) при pH 5—7 обрабатывают р-ром комплексов ZrO_2, TiO_2 или CeO_2 с, по меньшей мере, одной оксикислотой, при молярном отношении последней к окислу от 1 : 2 до 1 : 6, после чего комплекс осаждают на волокно в виде хлопьев прибавлением поливалентного катиона, предпочтительно в виде $Al_2(SO_4)_3$ в кол-ве достаточном для образования хлопьев, причем достигается значительное сокращение расходуемых окислов. Р-ры комплексов получают прибавлением к насыщ. р-рам сульфатов Zr или Ti р-ра лимонной к-ты или цитрата Na (или другой оксикислоты или ее щел. соли) и р-ра Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ до pH 5—7; выпадающий осадок постепенно растворяется, после чего р-ры могут сохраняться не менее 6 мес. Примеры: а) 250 *кг* сухой ЦМ в виде 5%-ной водн. суспензии обрабатывают 6 *кг* порошка TiO_2 в одном случае и в другом 2 *кг* порошка TiO_2 и 4 *л* р-ра комплекса цитрата Zr, содержащего 130 *г* ZrO_2. Изготовленная бумага показывает близкие качества в обоих случаях (67 *г/м²*), следовательно, 130 *г* ZrO_2 заменяет 4 *кг* TiO_2. б) Аналогично а суспензию ЦМ обрабатывают 18 *кг* TiO_2 и 18 *л* комплексного р-ра Ti, содержащего 1 *кг* TiO_2 и получают близкую по качеству бумагу (44 *г/м²*). Н. Эвергетова

20112 П. Способ улучшения адгезии между битумами и волокнистыми материалами в производстве рулонных материалов. Браун (Verfahren zum Verbessern der Haftfestigkeit von bituminösen Stoffen an Faserstoffen, insbesondere für die Herstellung von bituminösen Stoffbahnen. Braun Hans) [Fa. J. A. Braun]. Пат. ФРГ 940108, 8.03.56

Для улучшения адгезии битумов к волокну на по-

следнем осаждают гидраты окислов тяжелых металлов (Fe). Осаждение можно производить из р-ра соли металла, или обработкой волокна колл. р-ром гидрата окиси. В случае применения для проклейки бумаги связующего в-ва, напр. мочевиноальдегидных смол, р-р соли металла или колл. р-р гидрата окиси добавляют к связующему; осаждение гидрата окиси происходит в процессе проклейки. К р-ру соли металла или колл. р-ру гидрата окиси можно добавлять смачивающее в-во. Напр., к бумажной массе в ролл добавляют 0,5—1% Fe (в расчете на сухое в-во) в виде водн. р-ра солей Fe и вводят в-ва со щел. р-цией (NH_3 или известь) в присутствии окислителя (напр., H_2O_2) для осаждения Fe в виде $Fe(OH)_3$. Затем из массы получают бумагу или картон, которые пропитывают битумами. М. Альбам

20113 П. Способ производства водонепроницаемой бумаги. Бурштын, Бжезинский (Sposób wyrobu papieru wodotrwałego. Bursztyn Ignacy, Brzeziński Jan) [Instytut Tworzyw Sztucznych]. Польск. пат. 37695, 30.07.55

В бумажную массу добавляют р-р, содержащий 2,5—3 моля формальдегида, 1 моль меламина и 0,8—1,0 моля соляной к-ты. Е. Гурвич

20114 П. Способ изготовления водонепроницаемых бумажных изделий. Бурштын (Sposób wytwarzania wodotrwałych wyrobów papierniczych. Bursztyn Ignacy) [Instytut Tworzyw Sztucznych] Польск. пат. 37677, 30.07.55

Обработка бумаги (Б) или бумажной массы мочевиноформальдегидной смолой (С) придает ей водонепроницаемость. С эта легко растворима в воде, весьма реакционно способна по отношению к целлюлозе беленой и небеленой. Основное преимущество С — способность отверждения в нормальных условиях произ-ва Б на бумагоделательной машине. Пример: С вводят в Б перед каландрированием. Б увлажняют р-ром, содержащим 25% С, pH среды 5. Отверждение С происходит на обогреваемых валах каландра. Б, содержащая от 0,5—5% С, после 24—48-часовой отлежки становится водонепроницаемой. Водонепроницаемость такой Б по сравнению с обычной увеличивается на 500%. Эта Б используется для крепирования и различных декоративных целей. Е. Гурвич

20115 П. Бумажная изоляция для электрических кабелей. Ашфорд, Берт (Paper insulation for electric cables. Ashford B. O., Burt W.) [Pirelli-General Cable Works, Ltd]. Англ. пат. 730378, 25.05.55

Бумажное полотно или бумажную ленту, предназначаемые для изоляции электрич. кабелей, обрабатывают с одной или двух сторон углеводородом, не содержащим масла, или парафином (с т. пл. 60°), находящимся в твердом состоянии, для этого протягивают бумагу по парафину. Обработанная бумага обматывается вокруг стержня кабеля с последующей пропиткой обмотки маслом или другим изоляционным составом. Описанная обработка бумаги уменьшает трение и облегчает сгибание кабеля без повреждения изоляции. М. Белецкая

20116 П. Смоляная проклейка. Иицука (ロヂンサイズ速製法· 飯塚源一), Японск. пат. 1951, 24.03.56

Размешивают канифоль, углеводороды парафинового ряда (или без них) и воду, эмульгируют, добавляют р-р щелочи и оставляют на несколько часов. Пример: в бак с мешалкой помещают размолотую канифоль 45,360 *кг* и 130—150 *л* воды, в течение 40—60 мин. размешивают при скорости 700—1000 об/мин., добавляют 95—110 *л* 6—7%-ного р-ра каустич. соды. Р-р помещают в бак для хранения проклейки, оставляют на 12 час. и разбавляют водой. А. Фрадкин

20117 П. Сложная пластинчатая филенка и способ ее изготовления. Джонсон (Composite laminated panel and method of its manufacture. Johnson Fred L.) Пат. США, 2713014, 12.07.55

При изготовлении филенки из твердого картона, одна сторона которой представляет собой твердый слой значительной толщины и бо́льшей плотности, чем другая сторона (для предотвращения коробления), указанный твердый слой разрезают на всю его толщину. Ю. Вендельштейн

См. также: Оценка кристалличности целлюлозы 20218. Влияние кислорода на деструкцию целлюлозы 20251. Эфиры целлюлозы: кротонаты и ацетокротонаты 20255. Структура ацетатов целлюлозы 20209. Молекулярное фракционирование нитратцеллюлозы 20243. Коррозия котлов и др. оборудования 18297, 18298. Эксплуатация электрон. оборудования в бум. пром-сти 18278

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

20118. Зависимость влагосодержания волокон от плотности. Вада, Ода (纖維の密度と水分率との關係. 和田八三久，小田實)，高分子化學，Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 144, 171—175 (японск.; рез. англ.)

По кривым зависимости плотности волокна от влагосодержания выведена ф-ла, позволяющая определять $p + c$, где p — фактор проницаемости, равный весовому соотношению воды, сорбированной внутри волокна, и всей сорбированной воды, а c — фактор сжатия (относительное объемное сжатие воды, сорбированной на поверхности волокна). Изменения $p + c$ в зависимости от влагосодержания определены для хлопка, шерсти, шелка, вискозного и синтетич. волокон. Охарактеризованы гигроскопич. свойства этих волокон, а также расхождения показателей плотности при определениях в воде и в органич. жидкостях. Выявлено, что величина c должна быть значительно меньше чем p. В. Штуцер

20119. Триацетилированный хлопок в сравнении с триацетатным искусственным волокном. Холл (Triacetylated cotton.... to compete with tri-acetate synthetic fibres. Hall A. J.), Text. Recorder, 1957, 75, № 891, 68—69 (англ.)

Для полного ацетилирования хлопка его активируют обработкой 80%-ной CH_3COOH при 20° в течение 1,5 час., после чего следует циркуляция в течение 2,5 час. при 15° ацетилирующей смеси, содержащей 1 ч. 4%-ного р-ра $HClO_4$ (катализатор) в лед. CH_3COOH и 19 ч. 50%-ного р-ра CH_3COOH в амилацетате. Триацетилированный хлопок (I) отделяют и тщательно промывают. Содержание ацетильных групп в I 36—42%, в триацетатцеллюлозном волокне (II)— 62,5%, в частично ацетилированном хлопке (III)— 12—13%. I меньше набухает и растворяется в органич. р-рителях, чем II, и имеет высокие механич. свойства. I очень устойчив к действию высокой т-ры, напр. нагревание при 160° вызывает снижение прочности: III в течение 3 дней на 20—30%; I в течение 7 дней лишь на 15%. Для I применяют обычные дисперсные красители при добавлении небольших кол-в *о*-фенилфенола. О. Славина

20120. Новейшие достижения в области текстильной химии. Сатта (Ancora sui recenti progressi della chimica tessile. Satta Vittorio), Laniera, 1957, 71, № 3, 317, 319, 321—325 (итал.)

Обзор (состояние и перспективы произ-ва искусств. и синтетич. волокон в Италии; работы по крашению и отделке; обработки по приданию спец. свойств). И. Фодиман

20121. Свойства частично цианоэтилированных льняных тканей. Зилахи, Моцар (Eigenschaften von teilweise cyanäthylierten Leinengeweben. Zilahi Marton, Moczar E.), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 5, 192—194 (нем.; рез. русск., англ.)

При высокой т-ре цианоэтилирования хлопка по обычному методу при недостаточно изолированном аппарате могут выделяться ядовитые пары. Этот недостаток не распространяется на новый метод, позволяющий при соответствующем соотношении целлюлозы, NaOH и воды получить при т-ре ~ 20° в течение 50—60 мин. ткань с содержанием 2—4% азота. Обработанные по этому способу ткани из льна и пеньки получили усадку по основе 6—7%, по утку 7—8%; привес 9—11% в зависимости от степени цианоэтилирования и содержания пектина. Прочность льняной ткани изменилась с 87 до 80 *кг* по основе и с 124 до 107,8 *кг* по утку; удлинение — соответственно с 10 до 10,2% и с 4,2 до 5,5%; сопротивление истиранию, а также водоупорность заметно повысились. При выдерживании обработанной ткани в земле в течение 28 дней не обнаружено гниения, в то время как контрольный образец сильно заплесневел. О. Славина

20122. Ориентация кристаллитов у волокон джута различных видов и ее связь с прочностью. Сен, Чаудхури (The crystallite orientation in different varieties of jute fibers of known strength. Sen R. K., Chowdhury S. K.), Text. Res. J., 1957, 27, № 3, 193—195 (англ.)

Средний угол ориентации составляет для джута 8—9°, для рами 7°36′; фактор ориентации Германса определяется соответственно 0,96—0,97 и 0,973. При общем отсутствии корреляции между показателями ориентации и прочности выявляется некоторая взаимозависимость между этими факторами для разновидностей джута тосса и белого. В. Штуцер

20123. Некоторые физико-химические свойства грубых волокон, родственных джуту. Мукхерджи, Рамасвами (Certain physico-chemical properties of coarse fibres allied to jute. Mukhrjee R. R., Ramaswamy M.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 1, B37—B42 (англ.)

Волокна пакистанского джута, *daisee* джута и алоэ характеризуются более высокими значениями прочности и растяжимости, а также более низкими показателями жесткости сравнительно с волокнами *mestha* и зеленой пеньки. Величины удельной поверхности, имеющие наибольшее значение для волокон джута и *daisse* джута, снижаются в следующем порядке: *mestha*, зеленая пенька и алоэ. Все волокна очень гигроскопичны. П. Морыганов

20124. Новая гипотеза о физико-химическом строении шелка. Галлезе (Una nuova ipotesi sulla strutturo fisico-chimica della seta. Gallese Guido), Seta, 1957, 18, № 2, 51—58 (итал.)

Шелк состоит из 3 в-в: серицина, кутиколина (К) и фиброина (Ф). В состав К входят тирозин, фенилаланин, лейцин, аргинин, лизин, валин, пролин, гистидин, аспарагиновая и глутаминовая к-ты, треонин. Ф содержит 50% глицина, 30% аланина и 20% серина. К характеризуется аморфной, а Ф кристаллич. структурой. И. Фодиман

20125. Влияние концентрированной H_2SO_4 на аминокислоты кератина шерсти. Эллиотт, Аскуит, Росон (Effect of concentrated sulphuric acid on the various constituent amino acids of wool. Elliott R. L., Asquith R. S., Rawson D. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 9, 424—425 (англ.)

Обработка индивидуальных аминокислот кератина шерсти H_2SO_4 конц. (29°, 7 дней) и исследование продуктов р-ции хроматографич. методами показали, что лишь 6 аминокислот (фенилаланин, тирозин, серин, треонин, триптофан, аргинин) вступают во взаимодействие с H_2SO_4, образуя новые производные. А. Матецкий

20126. Дополнение к статье «Облагораживание протеиновых волокон химическим модифицированием». Цан (Nachtrag zu «Veredlung von Proteinfasern durch chemische Modifizierung. Zahn H.), Österr. Chem.— Ztg, 1957, 58, № 15-18, 194—195 (нем.)

Дополнительно к указанным в основной статье (РЖХим, 1957, 5815) способам хим. модифицирования хлопка указываются частичное ацетилирование и получение сложного эфира действием хлорида *n*-толуолсульфокислоты. А. Матецкий

20127. Морфология и химическое модифицирование. Лаксер (Morphology and chemical modification. Laxer Gerald), Text. Res. J., 1956, 26, № 5, 365—371 (англ.)

Обзор (морфологич. и гистологич. строение шерсти, хим. модифицирование). А. Матецкий

20128. Цианоэтилирование шерсти. Байклс, Блэк, Рапопорт (The cyanoethylation of wool. Bikales Norbert M., Black Joseph J., Rapoport Lorence), Text. Res., J., 1957, 27, № 1, 80—81 (англ.)

В развитие предыдущих работ по цианоэтилированию природных волокон (РЖХим, 1957, 42431) разработан соответствующий метод для шерсти (замачивание 10 мин. в 0,3%-ном р-ре NaOH при ~ 20°, отжим, обработка 1 час при 60° акрилонитрилом, нейтр-ция CH_3COOH, промывка, сушка). Обработанная шерсть, сохраняя исходные физ.-мех. свойства, проявляет повышенное сродство к красителям. А. Матецкий

20129. Исследование волокон кроличьей шерсти. IV. Механические свойства в условиях циклического растяжения и сокращения в буферных растворах при различных значениях pH. Окадзима, Икэда, Окамото; V. Форма чешуек волокон шерсти разных видов. Икэда, Окадзима; VI, VII. Устойчивая извитость волокон шерсти и ее изменения при растяжении. Окадзима, Икэда; VIII, IX. Интерпретация кривой зависимости растяжения от нагрузки. Окадзима, Икэда: X. Прибор для измерения упругости в массе волокон шерсти и его использование при исследовании процесса свойлачивания. Окадзима, Икэда (兎毛に關する研究.第IV報. 種々なる pH の緩衝溶液中における. 反復伸長——回復機械的擧動岡島三郎, 池田佐喜男, 岡本洋三. 第 V 報. スケール傾斜の幾何學的考察. 池田佐喜男, 岡島三郎. 第 VI 報,第 VII 報. 岡島三郎,池田佐喜男. 第 VIII 報, 第IX報,岡島三郎,池田佐喜男. 第 X 報. フェルト化研究用纖維集團壓縮機の試作と性能. 岡島三郎, 池田佐喜男), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1955, 11, № 12, 782—787; 1956, 12, № 3, 198—202; № 4, 249—257; № 5, 310—321; № 9, 615—620 (японск.; рез. англ.)

Работа растяжения волокон кроличьей шерсти (КШ), проводимого до удлинения в 30%, снижается последовательно при проведении повторных циклов растяжения и сокращения. Это снижение проявляется в наименьшей степени в изоэлектрич. точке и более заметно в кислой и щел. средах. Работа обратного сокращения КШ не изменяется при повторных циклах. Эти явления связаны с изменениями внутримолекулярной извитости цепей кератина. Выявляемые для волокон шерсти различных животных отличия в форме чешуек (направленность верхушечных концов) по-видимому связаны с морфологич. факторами. Вопреки существовавшим предположениям внутримолекулярная извитость КШ не исчезает полностью в начальной стадии растяжения, а некоторые извитки складчатых цепей α-кератина, отличающиеся меньшим радиусом

кривизны, сохраняются устойчиво в пределах действия закона Гука. С учетом влияния формы поперечного сечения волокон КШ на получаемые для них кривые зависимости удлинения от нагрузки выведена кривая для идеального волокна с правильными очертаниями поперечного сечения. Соответствующие зависимости установлены экспериментально и расчетным путем также и для волокон овечьей шерсти. Для изучения свойлачивания волокон шерсти при повторных сжатиях их массы в сухом или увлажненном виде сконструирован прибор, измеряющий соответствующие изменения объема массы. Часть III см. РЖХим, 1956, 59412. А. Матецкий

20130. Исследование волокон кроличьей шерсти. XII. Механические свойства протравленных волокон, в зависимости от влияния температуры обработки и условий сушки. Окадзима, Икэда, Такедзава. XIII. Влияние других условий обработки. Икэда, Окадзима, Като. (兎毛に關する研究. 第XII報. 岡島三郎，池田佐喜男，竹澤彰. 第XIII報. 池田佐喜男，岡島三郎，加藤精二)，纖維學會誌，Сэнчъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 11, 790—801 (японск.; рез. англ.)

Остевые волокна шерсти ангорского кролика протравлялись в р-ре, содержащем 1,8% $Hg(NO_3)_2$ и 3,6% HNO_3, при 20, 30, 45 и 60° с последующей сушкой в течение 2 дней при ~20° или в течение 5, 15, 30, 60 и 120 мин. при 95°. Установлено, что механич. свойства волокон значительно изменялись при повышении т-ры обработки; продолжительность же и т-ра сушки практически не оказывали влияния. Испытание волокон, протравленных при изменении конц-ии р-ра $Hg(NO_3)_2$ и HNO_3 и длительности обработки, показали, что продолжительность погружения волокон в р-р (от 5 до 65 мин.) оказывает существенное влияние на работу деформации волокон при растяжении до 30% и разгрузке; влияние конц-ии р-ра $Hg(NO_3)_2$ (от 0,5 до 3,5%) на работу деформации при растяжении до 30% и разгрузке обнаруживается также заметно. Изменение конц-ии HNO_3 (от 1,5 до 4,5%) не оказывает существенного влияния на те же параметры. Последующие опыты с р-рами постоянной конц-ии [$Hg(NO_3)_2$ 0,5% и HNO_3 1%] и изменением продолжительности и т-ры обработки выявили, что работа деформации при растяжении снижалась до 60—73%, а работа разгрузки до 56—72% от их первоначальных величин при обработке в течение 2 час. при 60°. Часть XI см. РЖХим, 1957, 78192. С. Светов

20131. Физическое и химическое взаимодействие между текстильными изделиями и кожей человека. Зиппель (Physikalische und chemische Wechselwirkung zwischen Textilien und menschlicher Haut. Sippel A.), Textil — Praxis, 1957, 12, № 6, 595—600 (нем.)

Обзор (влияние веса, механич. свойств, теплопроводности, электропроводности, сорбционных свойств и др.). Библ. 21 назв. В. Штуцер

20132. Вопросы замасливания в текстильной промышленности. Клюбер (Zum Schmälzproblem in der Textilindustrie. Klüber Th.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, 10, № 5, 257—259 (нем.)

Вопреки утверждению предыдущей статьи (РЖХим, 1956, 30376), наиболее эффективно применение для замасливания волокнистых смесей не олеина, а спец. составов на основе минер. масел и новых совершенных эмульгаторов. А. Матецкий

20133. Антистатические текстильные вспомогательные средства. Шидевиц (Antistatische Textilhilfsmittel. Schiedewitz Herbert), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 5, 315—317 (нем.)

Обзор антистатич. в-в. Приведены примеры применения поливинилового спирта, гликолей и других гидроксилсодержащих соединений, сульфированных жирных спиртов, сульфированных мыл. Библ. 7 назв. А. Пакшвер

20134. Беление тканей вросправку хлоритом по непрерывному способу. Ферко (Candeggio al clorito in continuo e in largo. Ferko Paolo), Riv. tessile, 1957, 12, № 6, 583—589, 571, 572 (итал.; рез. англ., нем.)

Обзор (особенности и преимущества отбелки $NaClO_2$, технология процесса, аппаратура, вопросы коррозии, калькуляция стоимости обработки). Библ. 13 назв. И. Фодиман

20135. Достижения в области крашения. Уайт (Dyeing — the apotheosis of synthesis or a team playing for its colours against white. White George S. J.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 7, 305—311 (англ.)

Обзор (усовершенствование оборудования, новые способы крашения, успехи в области развития теории крашения, новые красители). Библ. 19 назв. В. Штуцер

20136. Крашение по непрерывному методу. Соломон (Vopsirea continuă. Solomon I.), Ind. textilă, 1957, 8, № 1, 26—34 (рум.; рез. русск., нем.)

Обзор (крашение кубовыми, кубозолевыми, сернистыми, прямыми красителями; рецептура; оборудование). Библ. 8 назв. Г. Маркус

20137. Крашение при высоких температурах. Сесарра-Санчес (Tintura a altas temperaturas. Cesarra Sanchet Jose), Argent. text., 1957, 32, № 376, 4, 6, 8, 10 (исп.)

Обзор (особенности и преимущества крашения при высокой т-ре; система Стеверлинк). И. Фодиман

20138. Прочность окраски тканей. Брагадин (La solidità delle tinte sui tessuti. Bragadin Carlo), Seta, 1956, 17, № 1, 21—22 (итал.)

Описан федометр новой конструкции — прибор для определения прочности окраски к свету со спектром рассеяния, соответствующим солнечному спектру, рационально обеспечивающий постоянство т-ры и влажности для испытуемых окрашенных образцов. Приведены краткие данные по обслуживанию федометра. Д. Кантер

20139. Оценка новых красителей для решения вопроса об их массовом выпуске. Клейн (How a new dye is evaluated to decide if it is worth marketing. Klein Arthur F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 13, P489—P491 (англ.)

Описание применяемых фирмой «American Cyanamid Co» методов лабор. и производственных испытаний красителей и оценки их эффективности. С. Светов

20140. Влияние строения кислотных красителей на скорость крашения шерсти. Скинкл, Мейкуч (Effect of certain acid dye structures on the rate of wool dyeing. Skinkle John H., Makuch Edward W.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 16, P578—P582 (англ.)

Из двух близких по величине молекул и характеру замещающих групп красителей (К) антрахиноновый К проявляет более высокое сродство к шерсти (Ш), чем *азо*-К, при отсутствии заметного отличия в скорости процесса. По-видимому, это связано с тем, что антрахиноновая группа образует дополнительное кольцо. Изменение положения сульфогруппы в молекуле К значительно влияет на скорость крашения, но не отражается на выбирании К при конечном равновесии. Повышение величины молекулы К приводит к увеличению выбирания при равновесии и снижению скорости крашения. Для К с меньшими размерами молекулы наблюдаются изменения в обратном направлении. А. Матецкий

20141. Влияние крашения в полотне на свойства шерстяных тканей. Утреман, Мазенг, Ван-Овербеке (Altération des tissus de laine par la teinture en pièce. Outreman P., Mazingue G., Van Overbèke M.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 66, 41—51 (франц.; рез. англ.)

Испытаниями шерстяной ткани (Т), суровой и окрашенной по 7 рецептам при вариировании значений pH, установлено, что наименьшие изменения Т происходят в условиях крашения, близких к изоэлектрич. зоне (pH 3,5—4,5). Повреждения Т возрастают как при повышении, так и при понижении pH против указанных значений. Выявлены колебания: прочности к продавливанию от 3,6 до 3,9; сопротивления истиранию от 42 до 0%; растворимости в щелочи от 28,1 до 68,8% при соответствующих показателях для суровой Т 4,3, 35, 10,8%. А. Матецкий

20142. Влияние крашения на постоянное фиксирование волокон шерсти. II. Влияние кислотно-хромовых красителей. Окадзима, Кикути(羊毛のパーマネンセットにおよぼす染色の影響.II. 酸性媒染染料による染色の影響. 岡島三郎, 菊池京子), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 3, 170—174 (японск.; рез. англ.)

Расширение ранее проведенных (РЖХим, 1957, 69900) для кислотных красителей (К) исследований дало аналогичные результаты и для кислотно-хромовых К. Способность к фиксированию снизилась после крашения неолановым коричневым GRM (незначительно), а также хром коричневым RH и эриохромазуролем B (более заметно). При обычно применяемых конц-иях К и протравы этот эффект практически не обнаруживается. А. Матецкий

20143. Крашение шерсти и синтетических волокон. Ли (Dyeing wool and synthetic fibres. Lee J. G.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 992, 415—416 (англ.)

Обзор. А. Матецкий

20144. Достижения в области применения кубовых красителей.— (Adelantos en la aplicación de los colorantes a la tina.—), Textil. Supl. tecn. y inform., 1956, 3, № 148, 17—20 (исп.)

Обзор (применяемые красители, вспомогательные препараты, оборудование, режимы). И. Фодиман

20145. Окислительно-восстановительный потенциал кубовых красителей. Хензель (Kyperfargestoffers reduksjonsog oksydasjonspotensial. Hensel O.), Norsk tekstiltidende, 1955, 36, № 1, 24, 26 (норв.)

См. РЖХим, 1956, 1903. Э. Т.

20146. Метод «Вапаколь» непрерывного крашения тканей из волокон ацетатного, триацетатного и териленового. Гарретт (Méthode pour teindre à la continue les tissus d'acétate, triacétate et de «térylene». Le procédé «Vapocol». Garret D.-A.), Teint. et apprêts, 1957, № 41, 148—149 (франц.)

Для крашения по методу «Вапаколь» на изделия из названных волокон наносят плюсованием р-р дисперсных красителей (К), а затем их пропускают в течение 15—120 сек. через насыщ. пары трихлорэтилена (I) или другого хлорсодержащего алифатич. углеводорода. Далее следует промывка в воде (30—60 сек., 85—90°) и обработка р-ром мыла. Подобным же образом на изделия наносят азотолы и азоамины и после фиксирования их в парах I и удаления р-рителя проводят диазотирование и сочетание. Смешанные изделия с содержанием целлюлозных волокон пропитывают р-ром дисперсных и процион овых К с добавкой Na_2CO_3. Фиксирование К происходит при последующей сушке и обработке парами I. И. Беляков

20147. Крашение извитого найлона. Эберхардт (Erfahrungen beim Färben von Kräuselnylon. Aeberhardt M.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 5, 354—355 (нем.)

Чулки и носки окрашивают дисперсными красителями (К), более прочные окраски дают ланазиновые К, не обеспечивающие ровноты крашения на изделиях из низших сортов найлона, для которых применяют ксиленпрочные К в присутствии резолина. Купальные костюмы окрашивают также ланазиновыми, а в яркие цвета кислотными К. И. Фодиман

20148. Достижения в крашении и отделке изделий из волокна орлон. Фэрис (Advances in dyeing and finishing «Orlon». Faris B. F.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 991, 366—367 (англ.)

Обзор. И. Беляков

20149. Крашение акрилана металлсодержащими не сульфированными красителями в присутствии препаратов, содержащих органические растворители. Кордийо (La teinture de l'acrilanau moyen de colorants prémétallisés non sulfonés en présence d'agents contenant des solvants organiques. Cordillot P.), Teintex, 1957, 22, № 6, 435, 437—438, 441 (франц.)

Для получения прочных и ровных окрасок на акрилане применяют металлсодержащие не сульфированные красители типа Ланазинов в присутствии препаратов — Дилатина DB или CH (I). Крашение ведут в присутствии H_2SO_4 (2,0—4,0%) и I (5 *г/л*) при постепенно повышающейся т-ре (в течение 45 мин. с 50° до кипения). Приведен список рекомендуемых красителей. И. Фодиман

20150. Применение геля кремнекислоты в загустках. Ху Цин-до, Сунь Ли-вэнь (印染使用矽酸膠漿試驗情況. 胡慶鐸, 孫禮文), 染化, Жаньхуа, 1955, № 5, 184—186 (кит.)

Загустка на основе геля кремнекислоты вполне пригодна для печатания кубовыми и нерастворимыми азокрасителями. Добавление глицерина в эту загустку не обязательно. А. Зоннтаг

20151. Физикохимические процессы при печатании кубовыми красителями. Трёльцш (Physikochemische Erkenntnisse in der Anwendung der Küpenfarbstoffe im Textildruck. Troeltzsch G.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 7, 801—805 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Кубовые красители (К), наиболее пригодные для применения в печати, характеризуются большой скоростью восстановления, низким электроотрицательным лейкопотенциалом, высоким сродством аниона лейкосоединения К, высокой растворимостью щел. лейкосоединения. В. Штуцер

20152. Вспомогательные вещества. Вспомогательные вещества для печатания. Рива (Les produits auxiliaires textiles. Les produits auxiliaires d'impression. Rivat Georges), Rev. text., 1957, 56, № 5, 318—326 (франц.)

Обзор (назначение и свойства препаратов: смачивателей, диспергаторов, р-рителей, в-в, вызывающих набухание, интенсификаторов-носителей, закрепителей). И. Фодиман

20153. Новые способы отделки тканей. Холт (The new finishes. Holt P. A.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 992, 417—418 (англ.)

Обзор способов аппретирования и механич. отделки тканей для придания им спец. свойств. С. Светов

20154. Гидрофобизация тканей. Блуменфельд (Hidrofobizarea ţesăturilor. Blumenfeld Leontina), Ind. textilă, 1957, 8, № 3, 115—120 (рум.; рез. русск., нем.)

Обзор (образование на ткани нерастворимых мыл; применение эмульсий с содержанием парафина и восков; использование синтетич. смол; хим. модифи-

цирование волокон; методы испытаний). Библ. 10 назв. Г. Маркус

20155. Вещества, придающие ткани водоупорность. Барбера, Буснелли (Sostanze impermeabilizzanti. Barbera A., Busnelli A.), Laniera, 1957, **71**, № 4, 419—420, 423, 425 (итал.)

Обзор (образование на ткани тонкой пленки действием льняного масла, а также каучука). И. Фодиман

20156. Брезенты и палатки из аппретированного найлона. Шиц (Coated nylon protective coverings. Scheetz Robert J.), Text. J. Australia, 1957, **32**, № 2, 178, 180 (англ.)

Для защиты от асмосферных воздействий ранее применяли хлопчатобумажные тяжелые ткани с водоупорной и противогнилостной пропиткой. При сопоставлении этих тканей с выпускаемыми для тех же целей изделиями из найлона, подвергнутыми спец. аппретированию выявляются следующие преимущества последних: большая прочность; меньший (почти на 50%) вес; более высокая водоупорность, незагниваемость; устойчивость к хим. реагентам; возможность быстрого ремонта наклейкой заплат. Недостатки изделий из найлона — высокая первоначальная стоимость и более сложная технология изготовления. Для аппретирования применяют виниловые или неопреновые покрытия, наносимые слоями на одну или обе стороны ткани при обеспечении прочной связи. Неопреновые покрытия в этом отношении лучше виниловых. С. Светов

20157. Силиконы в текстильной промышленности. Пароккетти-Пьянтанида (I siliconi nell' industria tessile. Parrocchetti Piantanida Luigi), Riv. tessile, 1957, **12**, № 7, 681—682, 679, 680 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзор. (хим. строение и свойства силиконов; применение для придания гидрофобных и антиадгезионных свойств). И. Фодиман

20158. Силиконы в текстильной промышленности. Бертен-Рулло (I siliconi nell'industria tessile. Bertin-Roulleau), Tinctoria, 1957, **54**, № 7, 278—280 (итал.)

Обзор (физ. и хим. свойства; применение в качестве противопенящих, изолирующих, аппретирующих, смазывающих в-в). И. Фодиман

20159. Отделка тканей на фабрике компании Шварцвельдер (Филадельфия). Пино (Custom finishing at Schwarzwaelder. Co. Pinault Robert W.), Text. World, 1957, **107**, № 3, 141 (англ.)

На ф-ке проводят отделку декоративных и костюмных тканей силиконами для придания водоотталкивающих и малоусадочных свойств, устойчивости к восприятию пятен, мягкости и гладкой поверхности. Эффект обработки устойчив к повторной хим. чистке и каплям воды. Описана аппаратура для отделки без натяжения. О. Славина

20160. Поглощение хлора тканями, обработанными синтетическими смолами. Финн (Both housewives and industry should be informed of the problem of chlorine retention of resin finishes. Fynn P. J.), Text. Inds, 1957, **121**, № 6, 133—135 (англ.)

При стирке с применением гипохлоритов ткани, обработанные синтетич. смолами, поглощают хлор и в результате их прочность снижается. Необходимо отказаться от использования при стирке таких тканей гипохлорита, а также точно соблюдать установленные режимы обработки при отделке. Новые перспективы создаются при применении смол, стойких к хлору (полиэтиленовых и на основе органич. окисей). В. Штуцер

20161. Пропитка синтетическими смолами беленой пряжи из джута. Часть II. Влияние предварительной обработки и процесса отбелки на прочность в мокром состоянии пряжи, обработанной смолами. Часть III. Факторы, влияющие на прочность в мокром состоянии. Чаттерджи, Гхосе, Чаудхури (Impregnation of bleached jute yarns with synthetic resins. Part II. Effect of pretreatments and bleaching processes on the wet-strength of resin-treated yarns. Part III. Factors influencing the wet-strength. Chatterjee R. P., Ghose A., Chowdhury J. K.), J. Indian Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1955, **18**, № 1, 39—42; 55—58 (англ.)

II. Прочность волокон джута (Д) зависит от наличия в них лигнина (Л) и гемицеллюлоз и уменьшается при их удалении. Уменьшение содержания Л в Д до $\leqslant 2\%$ приводит к распаду волокна при соприкосновении с водой, что делает невозможным обработку такого волокна водн. системами. Л удаляется в процессе беления, в зависимости от условий проведения которого могут быть в той или иной степени затронуты и гемицеллюлозы. Удаление Л сопровождается увеличением содержания карбоксильных групп. Последние могут взаимодействовать со смолами основного характера, напр. карбамидными, в результате чего наблюдается повышение прочности Д в мокром состоянии. При содержании Л в беленой пряже от 1 до 3% после пропитки ее смолами наблюдается относительное увеличение прочности в мокром состоянии до 62—54%, при содержании Л 3—4,5% — до 54—40%, а при содержании Л 4,5—5,5% — до 40—30%. Удаление Л с помощью хлорита происходит в более благоприятных условиях, так как последний не затрагивает гемицеллюлоз, но в этом случае процесс очень дорог. Предварительная обработка Д перед отбелкой 2%-ным р-ром Na_2CO_3 (2 часа при 60—70°), или 2%-ным р-ром пиридина в спирте повышает белизну.

III. Меламиноформальдегидная смола, по сравнению с мочевиноформальдегидной, дает значительно больший эффект в отношении повышения прочности в мокром состоянии для беленой пряжи из Д (повышение соответственно на 50—60% и на 10—20%). Оптимальные условия применения меламиноформальдегидной смолы: pH р-ра 3—3,5; предварительная конденсация в р-ре при указанном pH — 72 часа при ~ 20°; конц-ия р-ра 3—4%; введение катализаторов с целью понижения т-ры термич. обработки до 110° (10 мин.) или до 120° (5 мин.). При этом $(NH_4)_2HPO_4$ дает наибольшее, KH_2PO_4 наименьшее, а NaH_2PO_4 и $(NH_4)H_2PO_4$ промежуточное повышение прочности в мокром состоянии (соответственно 63, 53 и 57%). Часть I см. РЖХим, 1957, 75439. Н. Соколова

20162. Применение белков для снижения валкоспособности шерсти. II. Желатина. III. Упрощенный метод. Джэксон (The application of proteins to wool to reduce felting. II. Gelatin. III. A simplified method. Jackson D. L. C.), Austral. J. Appl. Sci, 1957, **8**, № 2, 130—135; 136—143 (англ.)

Помимо ранее использованного казеина (РЖХим, 1956, 59439) для обработки шерстяных тканей (Т) применимы и другие белки (желатина, яичный альбумин), после пропитывания р-рами которых, сушки и задубливания в р-ре CH_2O достигается при привесе Т $\geqslant 4\%$ эффект снижения свойлачивания шерсти, устойчивый к длительной промывке и к кипящей воде, но неустойчивый к кипящим разб. р-рам к-т. Этот способ упрощается и удешевляется при введении CH_2O в р-р белка и нанесении на Т сразу белка и дубителя с последующей сушкой. Хотя эффективность обработки несколько снижается, но упрощенный способ имеет практическое значение; необходимо лишь проводить пропитывание Т возможно быстрее после введения в р-р CH_2O. Обработка также повышает сопро-

тивление истиранию и предупреждает закатывание поверхностного ворса. А. Матецкий

20163. Регулирование расхода кислоты в валяльно-войлочном производстве. Барр, Мак-Ливи (Acid control in feltmaking. Barr T., McLeavy G.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 991, 329—330 (англ.)

Для регулирования расхода к-ты при произ-ве войлоков рекомендуется замачивать полуфабрикат (П) в р-ре к-ты определенной конц-ии до установления равновесия (достижение стабильного конечного значения pH р-ра), для чего практически достаточно 24 час. Последующие процессы проводятся на уносимом из р-ра кол-ве к-ты, а требующаяся конц-ия остаточного р-ра восстанавливается соответствующими добавками. При невозможности применения этого метода, требующего наличия спец. емкостей и увеличенной площади, П обрабатывают в красильном аппарате р-ром к-ты в определенных условиях конц-ии, т-ры и длительности, достигая в результате однородности распределения к-ты. В фетровом произ-ве расход к-ты учитывают в процентах от веса П с учетом модуля ванн, а также механич. потерь к-ты, определяемых сопоставлением теоретически рассчитанного и определенного хим. анализом показателей среднего расхода к-ты. А. Матецкий

20164. Технология шляпного производства. Мутье (Précisions sur les techniques en chapellerie. Mouthiers Jean), Ind. text., 1957, № 849, 598—600 (франц.)

Обзор (процессы изготовления шерстяных и пуховых шляп, оборудование, применяемые красители). А. Матецкий

20165. Проклеивание изнанки ковров. Крон (The back-sizing of carpets. Crone H. R.), J. Text. Inst. Proc., 1957, 48, № 7, P404—P415 (англ.)

Обзор принятых в Англии методов обработки изнанки ковров (применяемые хим. материалы на основе крахмала, латекса, синтетич. смол; оборудование; режимы). С. Светов

20166. Отделка с применением мелких волокон ворса. Датт (Flock finishing. Dutt M. C.), Indian Text. J., 1956, 66, № 789, 550—552, 559 (англ.)

Обзор (способы измельчения и подготовки волокон, клеящие составы, оборудование, ассортимент изделий). А. Матецкий

20167. Идентификация лубяных волокон (лен, конопля, рами, джут). Менци, Биглер (Die Unterscheidung der Stengelfasern. (Flachs, Hanf, Ramie, Jute). Menzi K., Bigler N.), Ciba — Rundschau, 1957, № 132, 33—36 (нем.)

Для распознавания лубяных волокон, очень сходных по виду и характерным р-циям, применяют микроскопич. исследование, а также испытания, основанные на отличиях: в длине элементарных волокон (наибольшая длина > 6 *см* отмечена для рами); в направлении расположения фибрилл (у льна и рами закрученность в S-направлении, у конопли и джута в Z-направлении); в показателях уд. веса (лен $< 1{,}5$; рами $> 1{,}5$; джут $< 1{,}498$; конопля $> 1{,}498$). В. Штуцер

20168. Применение радиоизотопов в текстильной промышленности. Берстейн (Textile applications of radioactivity. Berstein Irving A.), Text. Bull., 1957, 83, № 6, 89—91 (англ.)

Для колич. оценки эффективности пропиток в применяемое для обработки в-во вводят C^{14} и измеряют радиоактивность ткани. Для оценки моющей способности отдельных в-в на ткань наносят синтетич. загрязнение, меченое радиоизотопом, и наблюдают за снижением ее радиоактивности в процессе промывки. Для регулирования непрерывных процессов пропитки тканей различными р-рами, а также для устранения статич. электричества пользуются β-лучами. В. Штуцер

20169. Использование атомной энергии в текстильной промышленности. Сю (Atomic energy and the textile researcher. Siu R. G. H.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 11, 391—396 (англ.)

Обзор. Библ. 68 назв. В. Штуцер

20170. Взаимодействие с белковыми и целлюлозными (природными и искусственными) волокнами красителей, способных окрашивать эти волокна непосредственно. Герстнер (Das Verhalten der direktziehenden Farbstoffe gegen tierische Fasern Cellulose- und Kunstspinnfasern. Gerstner Herbert. Veröff. Gebiete Faserstoff-Forsch. und Textiltechn., 1957, № 7, 300 S., ill.) (нем.)

Обзор работ по вопросам теории крашения и свойств красителей, способных непосредственно взаимодействовать с белковыми и целлюлозными волокнами, при использовании литературы вплоть до 1955 г. В книге после введения и краткого общего описания теоретич. представлений о процессе крашения приведены данные о: 1) свойствах шерсти и шелка, их взаимодействии с к-тами и щелочами, а также с кислотными и основными красителями; 2) крашении искусств. белковых волокон (из казеина, белков сои, земляного ореха, зеина); 3) крашении синтетич. волокон (полиамидных, полиуретановых, полиакрилнитрильных); 4) крашении целлюлозных волокон (включая вопросы диффузии красителей в целлюлозу, действия солей, выделения тепла при крашении, теории субстантивности). А. Матецкий

20171 П. Способ мойки грязной шерсти органическими растворителями. Борк (Method of washing raw wool with organic solvents. Borck Alfred Gerhard) [Aktiebolaget Separator]. Пат. США 2737435, 6.03.56

Грязную шерсть пропускают последовательно через несколько барок (Б) с органич. р-рителем (ОР), циркуляцию которого навстречу движению шерсти осуществляют по принципу замкнутого противотока с возвращением ОР из первой Б в последнюю. Мисцелла из одной из Б перед поступлением в соседнюю Б подвергается центрифугированию, при чем отделяемая менее загрязненная часть ее возвращается обратно в ту же Б, а более загрязненная в предыдущую. Мисцеллу из первой Б также центрифугируют для выделения из нее грязи и шерстяного жира, а очищ. р-ритель направляют в последнюю Б. Можно при этом применить также отгонку ОР. Иногда проводят нагревание ОР, а также осуществляют на отдельных участках обрызгивание им шерсти. А. Матецкий

20172 П. Способ обработки изделий на основе виниловых смол для снижения их способности к образованию статического электричества и обработанные изделия. Карнс, Бут (Anti-static treatment of shaped articles comprising a vinyl resin and treated articles. Carnes Joseph J., Booth William T., Jr.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 519629, 20.12.55

Способ заключается в нанесении на волокна (напр., акрилонитрила) летучей жидкости, содержащей соли сульфоянтарной к-ты общей ф-лы $Z{-}OOC{-}CH_2{-}CH(COOGn)SO_3{-}Gn$ (напр., октадецилдигуанидинсульфосукцината). Z может быть $R,R'{-}COOR''{-}$ и $R'CO{-}NH{-}R''$, где R и R' — алифатич. углеводородные радикалы с длинной цепочкой, R'' — алкиленовый или оксиалкиленовый радикал, содержащий 2—5 атомов С, Gn — катионактивные солеобразующие в-ва, напр. гуанидин, низшие алкилгуанидины, фенилгуанидины, алкилолгуанидины, гуанилмочевина, бигуанид и фенилбигуаниды. Кол-во жидкости, содержащей соли

для обработки, должно обеспечивать нанесение 0,2—4% соли от веса сухого необработанного изделия. Б. К.

20173 П. Способ дегидрирования и окисления волокон животного происхождения. Тейбер (Verfahren zur Dehydrierung und Oxydation von tierischen Fasern. Teuber Hans-Joachim). Пат. ФРГ 962427, 25.04.57

Для окрашивания волокон (В) животного происхождения, а также для придания им устойчивости к действию света, погоды и микроорганизмов В обрабатывают р-рами солей металлов и нитрозодисульфокислоты, что вызывает образование в в-ве В хиноидных группировок. Пример: мытую шерсть выдерживают несколько дней при ~ 20° в насыщ. водн. р-ре нитрозодисульфокислого К с добавкой буфера, доводящего pH р-ра до 5,5—7,5. В получают коричневую окраску и устойчивость к указанным воздействиям. А. Матецкий

20174 П. Метод обработки шерстяных изделий. Пирс (Process for treating wool textile products and resulting products. Pierce George W.). Пат. США 2737434, 6.03.56

Для улучшения ряда свойств шерстяных изделий (снижение способности к усадке, повышение сопротивления износу и др.) их пропитывают водн. дисперсией ненасыщ. полимера, способного вулканизоваться в присутствии серы, напр. бутадиенового латекса, отжимают, сушат и создают условия фиксирования полимера на волокнах действием реагента, вызывающего разрыв цистиновых связей кератина. Варианты способа предусматривают обработку водн. р-ром к-ты при высокой т-ре перед сушкой или в виде заключительной операции, а также применение для фиксирования полимера УФ- или ИК-облучения. А. Матецкий

20175 П. Способ снижения способности шерсти и шерстяных изделий к усадке. Рюменс, Бейдек (Verfahren zum Krumpffestmachen von Wolle oder Erzeugnissen daraus. Rümens Wilhelm, Beideck Kurt) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954148, 13.12.56

Предлагается в развитие пат. ФРГ 945232 вводить в применяемые р-ры метилольных производных моноуреидов также H_2O_2 и соли многовалентных тяжелых металлов. Пример. Растворяют в 998 ч. воды 30—40 ч. диметилолглиоксальмочевины; 0,05 ч. $CuSO_4$; 2 ч. H_2O_2 (40%-ной); 12 ч. Na_3PO_4. В этом р-ре обрабатывают 50 ч. шерсти 30 мин. при 40—60°. Затем добавкой H_2SO_4 доводят pH р-ра до 2 и продолжают обработку еще 5 мин., отжимают шерсть без промывки, сушат и прогревают 10—15 мин. при 110—140°. А. Матецкий

20176 П. Применение жидкого битума для придания тканям противогнилостных свойств. Сосирота (防腐アスファルト. シートの製造法. 十代田三郎), Японск. пат. 7227, 10.10.55

В жидкий битум, применяемый для пропитки тканей, добавляют 5—10% нафтената Cu; ткань предварительно обрабатывают пентахлорфенолом. Получающие изделия устойчивы к действию бактерий. Ю. Ермаков

См. также: Строение кератина шерсти 6930Бх, 6931Бх. Изучение свойств красителей 17286. Полимеры для пропитки тканей 19820. Подготовка воды для кращения 18381

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

20177. Технология кожевенного производства. Неэр (Technology and the leather industry. Neher Maynard B.), Battelle Techn. Rev., 1957, 6, № 6, 9—13 (англ.)

Обзор достижений в произв-ве кожи и перспективы их применения. И. Этингоф

20178. Повреждения шкур, причиняемые перегреванием при сушке. Миттон, Помрой (Damage to pelt caused by overheating during drying. Mitton R. G., Pomeroy C. D.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, 41, № 3, 109—114 (англ.)

Шкуры, консервируемые сушкой на солнце, в тропич. странах часто получают повреждения в виде дыр, которые обнаруживаются лишь после золения. Для установления причин таких повреждений и для их устранения проведены лабор. испытания. Дыры образуются вследствие частичного сваривания коллагена при одновременном действии влаги и солнца. Нагревание влажных шкур ниже т-ры сваривания (т. е. до ~55°) или сухих шкур до 65° не опасно. Обнаружить повреждения шкур от перегрева до начала обработки можно, испытывая лицевой слой на садку при сгибании вчетверо. Предлагается при сушке шкур на солнце подкладывать под одну или несколько шкур термометры и не допускать дальнейшей сушки на солнце после того как т-ра поднимется выше 50° для влажных шкур и выше 60° для сухих. З. Лебедева

20179. Ускоренное золение ялового сырья при выработке юфти. Ковтунович С. Д., Даниленко А. Д., Легкая пром-сть, 1957, № 10, 51

В заводских условиях была проверена методика ускоренного золения ялового сырья при выработке юфти, разработанная УкрНИКП. Золение проводят в чанах при жидкостном коэф. 3—3,5, конц-ии $Ca(OH)_2$ 10—12 *г/л* и Na_2S 0,8—0,9 *г/л*; длительность процесса 36—40 час.; первые 12 час. через каждые 2 часа, а затем через 3 часа производится подогрев жидкости до 30—32°. Готовая юфть имеет вполне удовлетворительные показатели органолептич. оценки, хим. и механич. анализов. О. Матвеева

20180. Практика мягчения. Влияние различных условий мягчения на качество кожи из яловки и опойка. Стаббингс (Practical bating. The effect of bating variables on side and calf leather qualities. Stubbings Robert), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 6, 298—311 (англ.)

Изучено влияние кол-ва и вида фермента, продолжительности мягчения и условий обезоливания на свойства кожи (прочность на разрыв, мягкость кожи, стягивание лицевого слоя и т. д.). Увеличение кол-ва ферментов в процессе мягчения яловки и опойка оказывает следующее влияние на качество кожи: 1) уменьшает стягивание лицевого слоя, 2) увеличивает мягкость кожи, 3) увеличивает прочность лицевого слоя, 4) уменьшает морщинистость лицевого слоя. Исследование нескольких видов ферментов показало, что наиболее благоприятным являлось мягчение ферментом поджелудочной железы. Изменение кол-ва и типа обезоливающего средства и т-ры мягчения не оказывают заметного влияния на качество кожи. Увеличение продолжительности мягчения уменьшает стягивание лицевого слоя и увеличивает прочность кожи (только опойка). Н. Флепепер

20181. Обезжиривание в кожевенной промышленности. Дуглас (Degreasing in the leather industry. Douglas G. W.), Tanner, 1957, 11, № 12, 11—16 (англ.)

Обзор методов обезжиривания жирных видов кожевенного сырья и кож. Н. Этингоф

20182. Производство белой кожи. Дуглас (White leather tannages. Douglas G. W.), Tanner, 1957, 12, № 1, 13—20 (англ.)

Краткий обзор процессов выработки и материалов, применяемых для произ-ва белой кожи. Н. Ф.

20183. Изучение предварительной обработки голья хромалюминиевыми соединениями и додубки таннидами. Страхов И. П., Древина Т. Т., Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1957. Сб. 9, 10—16

Изучалась возможность замены солей Cr солями Al при выработке жестких кож. Р-ры дубящих Cr- и Al-солей были приготовлены в пяти вариантах при разных соотношениях Al_2O_3 и Cr_2O_3. В одном из вариантов перед дублением был добавлен формиат натрия в кол-ве 0,5 моля на 1 *г-атом* Al. Для дубления применяли яловку мокросоленого консервирования. Все подготовительные операции до пикелевания включительно проводили по единой методике выработки стелечных кож, дубление — на отработанном пикеле с расходом $Cr_2O_3 + Al_2O_3$ 0,7% от веса голья. Резкой разницы в диффузии хромалюминиевых и хромовых соединений не обнаружено. Т-ры сваривания выдубленных образцов 76—78°. Дубление этих образцов таннидами (80% таннидов дуба и 20% синтана АН) показало нормальное проникновение таннидов в кожу без образования стяжки лицевого слоя. Стелечная кожа по внешнему виду и данным анализа не отличается от кожи, полученной чисто хромовой обработкой. Кол-во соединений Al должно быть не более 40% от общего кол-ва Cr_2O_3 и Al_2O_3. Дубление соединениями Al в сочетании с солями Cr может заменить до 40—50% соединений Cr. С. Бреслер

20184. Предварительные результаты производства подошвенных кож хромрастительного дубления в Чехословакии. Часть I. Томишек, Кучка, Минаржик (Dosavadny výsledku výroby chromotřislených spodkových usni v ČSR. Tomíšek M., Kučka L., Minařík M.), Kožařstvi, 1955, 5, № 11, 208—211 (чешск.)

Описаны результаты 5 полупроизводственных опытов по проверке эффективности хромрастительного дубления жестких кож с применением растительных (68—80%) дубителей (еловый, квебраховый, каштановый экстракты) и синтанов (32—40%). М. Люксембург

20185. Применение уротропина при минеральном и хромрастительном дублении. Бреслер, Михайлов (Употребяване на уротропин при минерално и хромрастително дъбене. Бреслер С. М., Михайлов А. Н.), Лека промишленост, 1955, 4, № 2, 15—17 (болг.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 43353.

20186. Виды жирового дубления. Дуглас (Oil tannages. Douglas G. W.), Tanner, 1957, 11, № 10, 25—28 (англ.)

Исследования процесса замшевания показали, что активными дубящими в-вами в рыбьем жире являются ненасыщ. свободные жирные к-ты, при самоокислении которых в кожевом волокне образуется соединение с белком, в результате чего шкура превращается в кожу. Для процесса замшевания могут применяться различные жиры, эффективность которых будет зависеть от легкости их окисления. Наиболее удовлетворительными являются рыбьи жиры. Присутствие свободных жирных к-т в рыбьих жирах в начале дубления ускоряет процесс, но они оказывают неблагоприятное влияние на качество кожи. Будучи примененными самостоятельно, свободные жирные к-ты давали кожу более темную и жесткую наощупь. Для ускорения окисления жиров рекомендуется добавление катализаторов, напр. линолеата кобальта. По окончании дубления катализаторы необходимо удалять, так как они могут вызвать разрушение кожи при хранении. Отмечено возрастающее применение синтетич. дубителей в произ-ве замшевой кожи. Н. Флепепер

20187. Физические и химические характеристики некоторых кож, производимых в Индии. Часть III. Наюдама, Ранганатхан, Дас (Physical and chemical characteristics of some Indian leathers — Part III. Nayudamma Y., Ranganathan T. S., Das B. M.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, 3, № 1, 1—6 (англ.)

В Индии вырабатывают значительное кол-во замши из отбракованной козлины дублением рыбьим жиром и формальдегидом. Приводятся результаты испытаний 19 образцов замши разных з-дов. Часть II см. РЖХим, 1957, 65165. И. Этингоф

20188. Действие различных анионных, катионных и неионогенных смягчающих веществ на хромовую кожу. Нель (Essai d'analyse du comportement des diverses nourritures aniohiques cationiques et non ioniques vis a vis du cuir au chrome. Neel Jean), Bull. Assoc. franç. chimistes inds 1957, 19, № 2, 39—46 (франц.)

Рассмотрен процесс жирования мелких хромовых кож в водн. среде при помощи поверхностноактивных в-в (ПАВ) с животными жирами или без них. В зависимости от хим. природы ПАВ они дают различный эффект. Неионогенные ПАВ легко проникают в кожу, способствуют равномерному увлажнению кожи после сушки, не осаждаются солями и к-тами в р-рах хромовых солей, могут эмульгировать большое кол-во жиров, что способствует проникновению жиров в кожу. Однако готовая кожа не обладает большой мягкостью, при хранении постепенно твердеет и покрывается жировыми пятнами. Неионогенные ПАВ не связываются химически с коллагеном или связываются только через хромовые соли. Катионные ПАВ (соли жирных аминов и продукты конденсации аминоспиртов с жирными к-тами) применяются без добавления жиров, придают коже гибкость и не выцветают при хранении; они пригодны для велюров (не дают воскового следа), но не пригодны для перчаточной кожи, так как делают кожу суховатой. Они связываются с концевыми COOH-группами коллагена. Анионные ПАВ (сульфированные масла) сравнительно трудно проникают в толщу кожи, но придают коже полноту и мягкость; пригодны для перчаточной кожи. Анионные ПАВ связываются с пептидными группами коллагена. В зависимости от желаемого эффекта нужно применять различные ПАВ с учетом хим. взаимодействия их с коллагеном. З. Лебедева

20189. Об импрегнировании кожи. Шольц (Betrachtungen über das Imprägnieren von Leder. Scholz Wilhelm), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 11, 306—307 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор.

20190. Новые отделочные материалы для кожи. Натт (Modern finishes for leather. Nutt W. O.), J. Soc. Leather Trades'Chemists, 1957, 41, № 6, 189—199 (англ.)

Сравниваются свойства материалов для отделки кож на основе эфиров акриловых и метакриловых к-т (I) и бутадиенакрилонитрильных и бутадиенстирольных сополимеров (II). Пленки из I и II отличаются по температурному интервалу размягчение — затвердевание, II имеют более растянутый интервал и поэтому более устойчивы к действию высоких и низких т-р. II имеют ненасыщ. двойную связь и поэтому менее устойчивы к старению и требуют введения в композицию стабилизаторов. Пленки из II обладают большей устойчивостью к мокрому трению, чем из I. Лучшей обволакивающей способностью по отношению к частицам пигмента обладают эмульсии с возможно малым размером частиц. Однако повышение дисперсности эмульсии не должно достигаться за счет увеличения кол-ва эмульгатора. Наибольшее значение для

качества покрывной пленки имеет отношение объема пигмента к объему синтетич. смолы в сухой пленке. Качество покрытия зависит также от состояния поверхности кожи, напр. шлифованной или нешлифованной. Приведены композиции покрывных красок для разных видов кож, а также методы испытаний.

И. Этингоф

20191. Определение хлоридов и сульфатов в коже. Чамис (Determinarea clolurii şi a sufatului în piele. Ceamis M.), Ind. usoara, 1957, 4, № 2, 59 (рум.; рез. русск., нем.)

Для определения хлоридов и сульфатов в коже (К) 5 *г* тонкоизмельченной К смешивают с 10 *мл* дистил. воды и 10 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3 в платиновой чашке; смесь сушат на воздушной бане с электрообогревом или при помощи ИК-лучей и нагревают в течение 2 час. при 400—450°; остаток переносят в стакан, кипятят с дистил. водой 5 мин. и переводят в колбу на 250 *мл*, куда прибавляют некоторое кол-во уксусной к-ты, необходимое для нейтр-ции Na_2CO_3; объем доводят до метки и фильтруют через бумажный фильтр. 100 *мл* фильтрата титруют 0,1 н. $AgNO_3$ в присутствии индикатора хромата калия для определения хлорида; в другой части фильтрата определяют сульфат хлористым барием. Если кожа содержит хром, для получения бесцветного фильтрата перед кипячением золы прибавляют 1 *г* цинковой пыли.

Г. Маркус

20192. Сравнительное изучение механических свойств и микроскопической структуры кож комбинированного дубления. Часть I. Басу, Митра (Physico-microscopical study of combination tanned leather. Part I. Basu B. C., Mitra S. K.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 3, № 8, 301—309 (англ.)

Изучалась зависимость между механич. показателями и микроструктурой хромрастительных кож. Из огузочной части 16 кож вырезали образцы, в которых определяли предел прочности при растяжении, удлинение при различных нагрузках и при разрыве, сопротивление прорыву швом, продавливанию, прорыву шипом. Хромрастительная кожа высокого качества должна состоять из равномерно расщепленных пучков волокон, с углом наклона пучков между малым и средним, но не больше среднего; укладка пучков волокон не должна быть слишком рыхлой, но и не слишком компактной, пучки должны быть достаточно полными, иметь достаточно упорядоченное расположение и малую или среднюю извитость.

И. Этингоф

20193. Влияние сульфата алюминия и других поливалентных металлов на вязкость растворов желатины. Краг (The effect of aluminium sulphate and other polyvalent metals on the viscosity of gelatin solutions. Kragh A. M.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 6, 351—359 (англ.)

Желатина (I) была получена из голья крупного рогатого скота щел. методом. С увеличением pH и кол-ва сульфата алюминия (II) вязкость р-ров I увеличивается, максим. вязкость — при pH 4,3. При определенном соотношении II и I вязкость р-ров I будет выше при более высокой конц-ии I. Чем выше вязкость исходной I, тем выше pH, при котором устанавливается максим. вязкость в присутствии II. I, полученная кислотным методом, менее чувствительна к добавлению II, чем I, полученная щел. методом. Большое влияние на вязкость р-ров I, обработанных II, оказывает время установления pH (до и после прибавления II), а также время от момента приготовления р-ра I до подведения pH. При увеличении конц-ии железоаммиачных квасцов вязкость р-ров I увеличивается. Для установления одной и той же вязкости р-ра I, ионов Al^{3+} требуется в 2 раза больше, чем ионов железа. Увеличение вязкости р-ра I при применении железоаммиачных квасцов достигается при более низких pH, чем с II. Изменение вязкости во времени подобны изменениям, происходящим при применении II. Изучено также действие хромовых квасцов и сульфата титана на р-ры I низкой вязкости и сульфата циркония на р-ры I с низкой и высокой исходной вязкостью. При высоких конц-иях 3-валентных металлов р-ры I образуют гель. Кривая зависимости вязкости р-ра желатины, обработанной солями Cr^{+3}, от pH подобна кривой с II, но увеличение вязкости наступает не сразу, а постепенно. Низкие конц-ии 4-валентного Zr не дают максимума вязкости р-ров I с низкой исходной вязкостью. Высокие конц-ии солей Zr приводят к осаждению I. При применении I с высокой исходной вязкостью наблюдается четкий максимум вязкости при определенном pH. 4-валентный Ti, V, Ce, Be и Ca не влияют на вязкость 6—7%-ных р-ров I.

С. Бреслер

20194. Исследование лиственных дубителей. I. Термическая лабильность таннидов сумаха. Ваго (Untersuchungen über Blattgerbstoffe. I. Die Hitzelabilität des Sumachgerbstoffes. Vago G.), Leder, 1957, 8, № 5, 110—113 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрен индийский сумах (*Rhus cotinus*), содержащий в листьях, корнях и древесине дубитель разной доброкачественности и с различными свойствами. Технич. значение имеют танниды листьев, содержание которых (20—35%) значительно выше, чем в других частях растения. Дубильные соки из листьев термически лабильны, что связано с содержанием железа в листьях. Для увеличения стабильности рекомендуется добавка 2% нафталинсульфокислоты. При шестикорпусной батарее добавка должна даваться в третий диффузор. Разложение дубителя происходит по схеме: дубитель → галловая к-та + гексозы → пирогаллол + CO_2.

П. Френкель

20195. Получение зеина из отходов пищевой промышленности. Бочоагэ (Obţinerea zeinei din subproduse ale industriei alimentare. Bocioagă V.), Lucrările inst. cercetări aliment., 1957, 1, 209—212 (рум.; рез. русск., франц.)

В лабор. условиях разработана технология экстракции зеина (I) из остатков произ-ва кукурузного крахмала. Высушенные и измельченные остатки, содержащие 22,57% белков, экрстрагировали 85%-ным этиловым спиртом при т-ре 60°; экстракт фильтровали, концентрировали, интенсивно перемешивали с равным объемом петр. эфира и отделяли от эфирного р-ра; спиртовый экстракт тонкой струей выливали в соленую воду; суспензию I фильтровали, сушили и измельчали. Выход I, содержащего 81,16% белков, составил ~ 7%, выход сырого кукурузного масла ~ 4%. I находит применение в произ-ве пластмасс и синтетич. волокон.

Г. Маркус

20196. Заменители подошвенной кожи. Вейнингер (Inlocuitorii tălpii de piele. Weininger S.), Ind. uşoara, 1957, 4, № 4, 162—165 (рум.; рез. русск., нем.)

Сравнительный анализ санитарно-гигиенич. свойств (проницаемости для жидкостей и паров, теплоизоляции и степени утомления ног при ходьбе) кожаных и резиновых подошв показал, что микропористые резиновые подошвы являются лучшими заменителями кожи. Применение заменителей кожи на базе отечественной пром-сти ликвидирует необходимость импорта натуральной кожи.

Г. Маркус

20197 Д. Влияние кислотности голья и состава дубильной ванны на формирование кожи при хромовом дублении. (Применение формиатных соеди-

ний для активизации процесса хромового дубления и уменьшения расхода солей хрома). Рабинович Ф. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

20198 П. **Метод дубления эфирами хлоруксусной кислоты. Рекке** (Process of tanning with esters of chloracetic acid. Raecke Bernhard) [Henkel & Cie., G. m. b. H.]. Пат. США 2746838, 22.05.56

Предложен метод дубления эфирами хлоруксусной к-ты и соединений, содержащих OH-группы и имеющих 8—25 атомов С. Применяют, напр., следующие эфиры хлоруксусной к-ты: додециловый, октадециловый, смеси жирных спиртов с C_{10} — C_{14}, смеси ненасыщ. алифатич. спиртов с C_{14} — C_{16}, смеси алкилфенолов с C_{10} — C_{18} в алкиле. Дубитель применяется в кол-ве 2—20% от веса шкуры. Пример. Шкурки кролика предварительно обрабатывают в течение 1 часа 0,3% HCl, 6% NaCl и 100% воды. Затем дубят в течение 1 часа 70% воды, 3% NaCl, 0,5% Cr_2O_3 (в виде сульфата Cr низкой основности). Коже дают пролежку в течение одной недели, а затем тщательно отжимают и дубят 16% додецилового эфира хлоруксусной к-ты и 3,5% Na_2CO_3; через 15 мин. продувают горячий воздух с т-рой 60°; затем после пролежки в течение 20 дней кожи промывают 200% воды 2 часа с добавкой 0,5% Na_2CO_3 при 30° и хорошо прополаскивают. Получается прочная мягкая и гладкая кожа.

И. Этингоф

20199 П. **Состав для импрегнирования кож** (Composition destinée à l'impregnation des cuirs) [M. Paul-Eugène Chambard et Institut de Recherches pour Industries du Cuir]. Франц. пат. 1115642, 26.04.56

Кожи для верха и низа обуви импрегнируют р-рами каучука, в обычных жирующих материалах. Перед растворением каучук обрабатывают для облегчения его растворения и уменьшения вязкости, напр., пластицируют. НК или СК растворяют в кол-ве 100—400 г/л в минер., растительном или животном масле, напр., в рыбьем жире. Если в эту смесь ввести при помешивании 10—25% воды, то получается паста (эмульсия типа вода в масле), аналогичная моэллону или дегре, которую можно применять для жирования верхних обувных кож растительного дубления. Если в р-р каучука в масле ввести 2—5% сульфированного жира или другого эмульгатора (лучше неионогенного), можно получить эмульсию типа масло в воде, пригодную для жирования хромовых кож. И. Этингоф

20200 П. **Способ и прибор для производства искусственного каракуля. Обер** (Procédé et dispositif pour la fabrication d'astrakan artificiel et pour la fabrications d'une chenille destinée à l'astrakan artificiel. Aubert née Ro Willenich Rollande). Франц. пат. 1111076, 22.02.56

Описан способ произ-ва искусств. каракуля при помощи спец. цилиндрич. щетки, которая кроме гусенично-поступательного движения совершает и вращательное движение. Завивающая мех нагретая трубка имеет внутри спиралевидный желобок. Завивка сначала производится в одном направлении, при оставлении незавитых полос. Затем мех пропускают в обратном направлении, производя завивку в другую сторону и с другим диаметром. Желобок завивочных трубок может иметь глубину равную, меньшую или бóльшую, чем высота волоса меха. Благодаря своему устройству прибор может наносить завитки, полузавитки, извилины и т. д. в различных направлениях, что придает меху большое сходство с настоящим каракулем.

З. Лебедева

20201 П. **Метод придания жесткости искусственным кожам. Альбарьеда-Алегре** (Procédé pour obtenir le durcissement des peaux ou cuirs artificiels. Albareda Alegre). Франц. пат. 1115864, 30.04.56

Для придания жесткости искусств. кожам, полученным на основе натуральных или искусств. волокон, с применением натуральных или искусств. латексов, в качестве отверждающих в-в применяют: казеин, крахмал, животные клеи, растительные и синтетич. смолы. Указанные в-ва вводят в виде водн. р-ров или эмульсий в латекс в процессе произ-ва кожи. Можно также пропитывать ими уже сформированную деталь. В первом случае т-ра не должна превышать 150°, а во втором 90°. При применении эмульгаторов пропитка может быть произведена при обычной т-ре. Если в качестве связующего применяют каучуковый латекс, то в качестве отвердителя добавляют бензойную к-ту или же дают повышенное кол-во серы. Отвержденные кожи сохраняют пористость и способность размягчаться в процессе их применения при пошиве обуви, напр. для задников, носков и других жестких деталей.

И. Этингоф

20202 П. **Способ изготовления листовой искусственной кожи из поливинилхлорида. Китамура** (塩化ビニルレザー，ビニルシート及ビニルペーパーの製造方法．北村久豊)， Япон. пат. 4441, 19.07.54

В сополимер $CH_2=CHCl$ и $CH_2=CHOOCCH_3$ (мол. в. 500—1000) вводят на вальцах пластифицирующие, стабилизирующие и пенообразующие в-ва. Полученную смесь наносят в виде покрытия на бумагу (при т-ре ниже т-ры разл. пенообразователя), после чего нагревают для пенообразования. Э. Тукачинская

См. также: Строение и свойства белков 6905—6907Бх, 6927Бх, 6954Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

20203. **Как измеряют гигантские молекулы. Дебай** (How giant molecules are measured. Debye Peter J. W.), Scient. Amer., 1957, **197**, № 3, 90—97 (англ.)

Популярная статья о применении метода светорассеяния при изучении полимеров. Ю. Л.

20204. **Гигантские молекулы. Марк** (Giant molecules. Mark Herman F.), Scient. Amer., 1957, **197**, № 3, 81—89 (англ.)

Популярная статья. Ю. Л.

20205. **Исследования в области создания ферментных моделей со стерической специфичностью. Лауч, Хейникке** (Untersuchungen zum Aufbau von Fermentmodellen mit sterischer Spezifität (1). Lautsch W., Heinicke D.), Kolloid-Z., 1957, **154**, № 1, 1—4 (нем.)

Ферментные модели со стерич. специфичностью исследовались путем синтеза пространственных сеточных систем с вполне определенной конфигурацией полостей. Эта конфигурация определяет возможность включения в систему наперед заданных (кольцевых, цепочечных и т. п.) структур, что приводит к образованию двойных систем с кольцевыми, сеточными, слоистыми и т. п. включениями. Такие системы должны обладать выраженной стереоспецифичностью,

и в частности могут разделять при сорбции оптич. антиподы. Рассматривается разделение D- и L-аминокислот на естественной мозаичной структуре — крахмале (система, дающая начало цепочечным включениям). В основу разделения положено явление «равновесия включения» оптич. антиподов, на которое существенным образом влияет поляризуемость отдельных атомных групп. Степень, в которой такие группы способствуют включению соответствующего в-ва в сеточную систему-носитель, является, по мнению авторов, мерой физиологич. активности этих групп. Описано приготовление трихлорацетилпроизводных DL-аминокислот, которые затем удавалось расщепить до уд. оптич. вращений, составляющих 90% от оптимального вращения для энантиоморфных форм. Активируемость ацилпроизводных рацемич. неароматич. или гетероциклич. аминокислот достигает оптимума именно в случае трихлорацетилпроизводных. С. Френкель

20206. Время продольного разделения спутанных друг с другом цепных молекул. Кун (Zeitbedarf der Längsteilung von miteinander verzwirnten Fadenmolekülen. Kuhn Werner), Experientia, 1957, **13**, № 8, 301—307 (нем.; рез. англ.)

Теоретически рассмотрен вопрос о времени, необходимом для продольного разделения двойных спиралей молекул дезоксирибонуклеиновой к-ты (I) при помещении их в 4 *M* р-р мочевины (РЖХим, 1955, 42753; РЖХимБх, 1956, 8482, 12256) в результате вращательного и поступательного броуновского движения. Автор исходит из механизма разделения, согласно которому после удаления скрепляющих двойную спираль водородных связей (при помещении в р-р мочевины) сначала происходит разрыхление двойной спирали благодаря броуновскому вращению частей молекулы вокруг ее оси, а затем разделение спиралей из-за поступательного броуновского движения в направлении, параллельном оси двойной спирали. При этом для разрыхления двойной спирали достаточно совершить число оборотов, равное $\vartheta\nu$ (ν — число витков спирали, а ϑ — величина порядка 0,1—0,3), по $\vartheta\nu/2$ с обоих концов двойной спирали. Необходимое для этого время τ_1 определяется коэф. вращательной диффузии D_f для половины двойной спирали. Автор получает, что $\tau_1 = (2\pi\vartheta\nu)^2/2D_F = 4\pi^3\eta_0 L'^3 r^2\vartheta^2/3kTq^2$ (η_0 — вязкость среды, q — шаг спирали, L' и r — соответственно длина и радиус воображаемого цилиндра, на который навиты спирали). Для I $L' = 3\cdot 10^{-4}$ *см*, $r = 10$ A, $q = 34$ A, так что при $\vartheta = 0{,}1$ $\tau_1 = 0{,}3$ сек., а при $\vartheta = 0{,}3$ $\tau_1 = 3$ сек. Время разделения из-за поступательной диффузии определяется коэф. поступательной диффузии нити длины $L = L'(1+4\pi^2r^2/q^2)^{1/2}$. Автор получает, что $\tau_2 = 3\pi\eta_0 L'^3\cdot(1+4\pi^2r^2/q^2)^{1/2}/4kT$. Для I $\tau_2 = 35$ сек. Суммарное время $\tau = [\sqrt{\tau_1} + \sqrt{\tau_2}]^2$ равно 43 сек. при $\vartheta = 0{,}1$ и 58 сек. при $\vartheta = 0{,}3$. Время, необходимое для распутывания спиралей виток за витком, составляет 150 дней. Отсутствие разделения спиралей при конц-иях $> 0{,}05\%$ автор объясняет наличием ассоциаций между двойными спиралями, препятствующих их вращению. Аналогичные соображения могут быть применены и для вычисления времени разделения структур, состоящих из трех и более спиралей. Подчеркивается, что предложенный автором механизм деления справедлив лишь для таких структур, в которых все спирали имеют одинаковое направление закручивания. Следовательно, существует тесная связь между возможностью разделения спиралей за короткое время и их стереохим. асимметрией, проявляющейся в оптич. активности. Это согласуется с тем фактом, что полимеры, входящие в состав живых организмов, обладают оптич. активностью и стереоспецифичностью структуры. О. Птицын

20207. Электрические свойства макромолекул. II. Доказательство существования постоянного дипольного момента в штамме вируса табачной мозаики. О'Конски, Пыткович (Electric properties of macromolecules. II. Evidence for a permanent dipole moment in the rib grass strain of tobacco mosaic virus. O'Konski C. T., Pytkowicz R. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4815-4816 (англ.)

Исследование затухания эффекта Керра в пульсирующем магнитном поле (РЖХим, 1957, 30884) выявило аномалию поведения указанного в заглавии штамма (HR) по сравнению с другими штаммами вируса табачной мозаики (ВТМ). Анализ осциллограмм указывает на наличие двух констант вращательной диффузии, равных $4{,}8\cdot 10^{-2}$ и $2\cdot 10^{-2}$ сек$^{-1}$; первое из этих значений, приписываемое мономеру HR, в 1,4 раза больше (т. е. длина соответствующих частиц на $\sim 10\%$ меньше), чем у основного штамма ВТМ. При изменении pH от 5,6 до 8,3 константа Керра K возрастает в ~ 20 раз, причем кривая K — pH напоминает кривую титрования с перегибом вблизи pH 7. Непосредственный расчет показывает, что доля, вносимая в эффект Керра постоянным дипольным моментом p, велика и возрастает с pH. Так как единственная функциональная группа, титруемая вблизи pH 7,— имидазольная группа гистидина, делается вывод, что существование p и сильные изменения p и K вблизи pH 7 обусловлены асимметричным расположением гистидиновых остатков в макромолекулярной структуре HR. В отличие от обычного штамма с продольным димером, димер HR образуется при боковом присоединении мономерных частиц, с взаимным перекрытием примерно наполовину. Для мономера и димера p соответственно равны $\sim 10^4$ и 10^5 D. С. Ф.

20208. О полидекстринах. Лауч, Вихерт (Über Polydextrine. Lautsch W., Wiechert R.), Kolloid-Z., 1957, **153**, № 2, 103—109 (нем.)

Описаны приготовления и некоторые свойства сетчатого полимера, полученного на основе циклич. β-декстрина Шардингера (α-1,4-циклогептаглюкан) (I). Синтез заключается в аминировании I до гепта-(6-амино)- циклогептаглюкана с последующим воздействием на получающийся продукт соединения гексаметилендиизоцианатбисульфита. При этом на каждой «грани» I возрастает ветвь—NH—CO—NH—$(CH_2)_3$—..., и в соединениях этих ветвей между собой циклы I связываются в сплошную мол. сетку. Получающийся полимер, поли-[гепта-(триметиленмочевина)-β-циклодекстрин] назван авторами β-полидекстрином. Он представляет собой белое, набухающее в воде, но не растворимое ни в воде, и в органич. р-рителях в-во, напоминающее внешним видом фильтровальную бумагу. Авторы полагают, что β-полидекстрин — высокомолекулярное соединение с вполне определенными повторяющимися структурными включениями, может служить моделью некоторых биологич. полимерных структур глобинового типа. Обсуждаются поляризационные процессы в «пустотах» β-полидекстрина (основные кольца и кольца образованные соединительными ветвями) и связанные с ними явления, проявляющиеся на «адсорбированных» — (уловленных этими пустотами) молекулах. К числу этих явлений относятся изменения констант диссоциации к-т, смещение кетоенольного равновесия, стабилизация радикалов и связь этой стабилизации с понижением скорости дегидрирования ряда субстратов (напр. парафенилендиамина) и т. п. Многие свойства β-декстрина очень сходны со свойствами пространственного полимера полигексаметиленмочевины. По мнению авторов, это сход-

ство может объясняться только одинаковым характером статистич. распределения «включений» (полостей или пустот) в обоих полимерах. Л. Горбачева

20209. О химической структуре ацетатов целлюлозы. II. Изучение инфракрасных спектров поглощения гидроксильных групп. Жербо (Sur la structure chimique des acétates de cellulose. II. Etude de la bande d'absorption des fonctions hydroxyles dans l'infra-rouge. Gerbaux R.), Bull. Soc. chim. belge, 1957, 66, № 5-6, 382—390 (франц.)

Приведено исследование ИК-спектров 28 образцов ацетатов целлюлозы (I) с различным содержанием ацетильных групп (в ограниченной области от 2,50 до 3,00 замещ. гидроксильных групп на глюкозный остаток). Величина индекса симметрии спектра поглощения, характеризующая его форму, введенная в работе (Brown L. и др., J. Chem. Soc., 1951, 1532), использована автором с целью более глубокого изучения истинной структуры молекул I, касающегося распределения незамещ. гидроксильных групп. Эта величина зависит от кол-ва дополнительных внутри- и межмолекулярных водородных связей в молекулах I, которое различно при статистич. и локализованном распределении гидроксильных групп в молекуле, и потому может дать сведения об истинной структуре I. Часть I см. РЖХим, 1956, 78362. Н. Платэ

20210. Изменение оптической активности поли-γ-бензил-L-глутамата в электрическом поле. Тиноко (The change of optical activity of poly-γ-benzyl-L-glutamate in an electric field. Tinoko Ignacio, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 15, 4248—4249 (англ.)

Исследовано изменение оптич. активности р-ра поли-γ-бензил-L-глутамата с мол. в. 64 000 в 1,2-дихлорэтане при помещении его в электрич. поле. Исследование производилось с помощью автоматич. спектрополяриметра в области длин волн λ 330—550 *мμ*. После включения электрич. поля при всех λ наблюдалось увеличение оптич. активности, пропорциональное квадрату напряженности поля *E*. При $E \approx 2000$ *в/см* изменение оптич. активности составляет $\sim 0,1°$. Наблюдаемый эффект объясняется различием оптич. активности молекулы в различных направлениях. О. Птицын

20211. К изучению растворов цепных молекул с кислородсодержащим скелетом. I. Приготовление модельных веществ; определение молекулярных весов и исследование полидисперсности полиоксиэтиленгликолей. II. Характеристические вязкости и коэффициенты поступательной диффузии полиоксиэтиленгликолей. III. Сравнение характеристических вязкостей полиоксиэтиленгликолей, парафинов и некоторых промежуточных кислородсодержащих соединений. Химическая составляющая вязкости. Ремп (Contribution à l'étude des solutions de molécules en chaine à squelette oxygéné. I. Préparation du substances-modèle; détermination des masses moléculaires et étude de la polydispersité des polyoxyéthylèneglycols. II. Viscosités intrinsèques et coefficients de diffusion de translation des polyoxyéthylèneglycols. III. Comparaison des viscosités intrinsèques des polyoxyéthylèneglycols avec celles des paraffines et de quelques composés oxygénés intermédiaires. Composante chimique de la viscosité. Rempp Paul), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 6, 421—431; 432—453; 454—467 (франц.)

I. Описаны приготовление и свойства монодисперсных ди-, тетра-, гекса- и октадекаоксиэтиленгликолей, а также свойства нескольких промышленных образцов полиоксиэтиленгликолей (I), характеризующихся очень умеренной полидисперсностью. Среднечисленный мол. вес I, M_n, определялся путем титрования концевых групп, а средневесовой вес M_w — методом рассеяния света. Монодисперсность устанавливалась по совпадению M_n и M_w. Для промышленных I отношение M_w/M_n не превышало 1,4. Принимая константу Рэлея для бензола при λ 5460 А равной R-16,3·10^{-6} («высокое» значение, согласно Карру и Цимму), автор регулярно получал $M_w = M_n$ для монодисперсных и $M_w > M_n$ для полидисперсных I, тогда как подстановка R 10,6·10^{-6} («низкое» значение шкалы Кабанна) всегда приводит к принципиально невозможному результату $M_w < M_n$. Таким образом, окончательно установлена правильность «высоких» значений R эталонных жидкостей.

II. Характеристич. вязкость [η] и коэф. поступательной диффузии D I измерялись в различных р-рителях при т-рах от 20 до 75°. Для мол. в. 62—10 600 в логарифмич. шкале получается прямолинейный график при пользовании ф-лой $[\eta] - [\eta_0] = KM^a$. При 20° в воде, метаноле, диоксане, циклогексаноне, бензоле и CCl_4 $[\eta_0]$ равны соответственно 2,2, 0,75, 0,5,0 и 0 (*см³/г*); $K = 0{,}016$, 0,033, 0,035, 0,035, 0,048 и 0,069 и $a = 0{,}76$, 0,72, 0,71, 0,69, 0,68 0,61. С ростом т-ры [η] заметно падает во всех р-рителях. В воде и в бензоле при 20° D=const $M^{-0,5}$. Таким образом, результаты для [η] и D не удается интерпретировать на основе единой гидродинамич. теории, напр. теории Флори. Это объясняется тем, что исследованные I слишком низкомолекулярны, и их M лежат на пределе применимости теорий эквивалентных частиц.

III. Результаты для [η] I сравниваются с данными для [η] ряда парафинов от *н*-гептана до *н*-октакозана (р-рители — бензол, бромбензол и CCl_4) и ряда диалкоксиалканов и диалкокси — I. Для легких парафинов при этом были получены значения $[\eta] < 0$. В целом для *н*-парафинов $[\eta] = -A + B \ln N$ (1), где A и B — константы, а N — кол-во звеньев. Эту закономерность с формальной точки зрения можно рассматривать как первые члены разложения в ряд Тэйлора обычного ур-ния $[\eta] = KM^a = k \exp (a \ln M)$. Ф-ла (1) удовлетворяется и для кислородсодержащих производных, однако в этом случае значения A и B зависят от содержания кислорода в цепи. Сопоставление I с их аналогами, лишенными концевых OH-групп, показывает, что [η] повышается за счет этих групп, однако это повышение не обусловлено водородным связыванием, так как кол-во водородных связей в р-рах I (по данным ИК-спектроскопии) с разбавлением стремится к нулю. С. Френкель

20212. Применимость уравнения Стокса к макромолекулам. Эдуард (Applicability of the Stokes' equation to macromelecules. Edward J. T.), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 111, 483—485 (англ.)

Указывается, что значение коэф. *n* в ур-нии Стокса $f = n\pi r\eta_0 v$ (f — сила трения, r — радиус сферы, η_0 — вязкость р-рителя, v — скорость частицы) в случае макромолекул может иметь наряду со значением 5 (РЖХим, 1957, 65757) также значение 6 (РЖХимБХ, 1957, 10483). Ю. Липатов

20213. К вопросу о молекулярном фракционировании нитрата целлюлозы. Эймелеус (Some aspects of the molecular fractionation of cellulose nitrate. Aejmelaeus Kaj. Suomalais tiedeakat toimituks., 1956, Sar. A—II, № 75, 65 pp.) (англ.)

20214. Изучение набухания поливинилового спирта. V. Влияние удаления растворимых на эффект термической обработки пленок поливинилового спирта. VI. Набухание пленок, приготовленных из водорастворимых и нерастворимых частей пленок поливинилового спирта. Сонэ, Сакурада (ポリビニルアルコールの膨潤に關する究研. 第.5 報.易溶性物の除去が熱處理効果に及ぼす影響について. 第6 報. ポリビニ

ルアルコール皮膜の水溶性部分および不溶性部分から製高造した皮膜の膨潤性の比較. 曾根康夫, 櫻田一郎), 分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 142, 92—96; 96—100 (японск.; рез. англ.)

V. Пленки, изготовленные из фракционированного поливинилового спирта со степенью полимеризации 1288, подвергались слабой термич. обработке при 40° в течение 10 мин. и затем погружались в воду при 30° для удаления водорастворимых составных частей. Экстрагированные водой пленки сушились затем на воздухе, после чего прогревались в течение 10 мин. при т-рах 40, 80, 120, 160 и 200°. Неэкстрагированные пленки подвергались такой же термообработке, после чего у обоих серий пленок сравнивались величины набухания, растворимость и плотность. В случае термообработки при более низких т-рах имелась отчетливая разница между двумя сериями пленок. Экстрагированные пленки обнаруживали меньшее набухание и более высокие плотность и кристалличность. Аналогичные результаты были получены для нефракционированного поливинилового спирта со степенью полимеризации 1550.

VI. В качестве исходного материала применялся фракционированный поливиниловый спирт со степенью полимеризации 720, который разделялся на водорастворимую и нерастворимую части. Степени полимеризации растворимой и нерастворимой частей были соответственно 540 и 770. Пленки были изготовлены из этих двух видов поливинилового спирта и подвергнуты термич. обработке для сравнения набухания, растворимости и кристалличности. В случае термич. обработки при более низкой т-ре имелась отчетливая разница между этими двумя видами. Пленки из водорастворимой части обнаруживают более высокое набухание и меньшие плотности и кристалличность. Причина этого явления заключается не в различии мол. строения, а в различии мол. весов. Часть IV см. РЖХим, 1957, 71857.

Резюме автора

20215. О растворимости поливинилхлорида в некоторых растворителях — производных фурфурола. Л у э т и ч, Б р и х т а (Observations on the solubility of polyvinylchloride in some solvents derived from furfural. L u e t i ć P., B r i h t a I.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 2, 125—127 (англ.; рез. сербо-хорв.)

В результате определения растворимости поливинилхлорида (I) в фуране, тетрагидрофуране (II), фуриловом спирте, тетрагидрофуриловом спирте, дигидропиране, тетрагидропиране (III), 2-метилфуране, 2-метилтетрагидрофуране (IV) найдено, что олефиновые связи в соединениях фуранового ряда оказывают отрицательное влияние на растворимость I: в соединениях с двумя двойными связями I практически нерастворим, с одной двойной связью растворимость выше, но еще недостаточна для практич. применения, и только у полностью насыщ. соединений растворимость достигает значительной величины; у IV растворимость меньше, чем у II. Вязкость η р-ров I (в *спуаз*) при среднем мол. в. I 58 000—65 000 в II, III и IV выражается ур-ниями $\lg\eta = 0{,}29c - 0{,}17$; $0{,}32c + 0{,}08$; $0{,}37c - 0{,}13$ (c — конц-ия в %). Л. Песин

20216. Физико-химическое изучение крахмалов. Часть VI. Выщелачивание в водной среде и фракционирование картофельного крахмала. К а у и, Г р и н в у д (Physicochemical studies on starches. Part VI. Aqueous leaching and the fractionation of potato starch. C o w i e J. M. G., G r e e n w o o d C. T.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2862—2866 (англ.)

Рассмотрены 3 метода разделения картофельного крахмала (I) на амилозу (II) и амилопектин (III). Показано, что выщелачивание в водн. среде путем кратковременного нагрева (5—7 мин.) до 98° не дает удовлетворительного разделения. Энергичное диспергирование I в воде при 100° в течение 1,5—2 час. с последующим отделением II в виде ее комплекса с тимолом позволяет получить высокомолекулярную II и чистый III. Оптимальным является комбинирование 1-го и 2-го методов. Показано, что мол. размер II зависит от способа разделения II и III и от присутствия следов кислорода в системе. Высказаны соображения о строении гранул III. Получено соотношение между степенью полимеризации ($\overline{DP}$) и вязкостью щел. р-ров ([η]) II: $\overline{DP} = 7{,}4\ [\eta]$, пригодное вплоть до значений $\overline{DP} \leqslant 4000$. Часть V см. РЖХим, 1958, 647.

В. Кабанов

20217. О монокристаллах в полимерах. Данные, подтверждающие конфигурацию со складчатыми цепями. К е л л е р (A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration. K e l l e r A.), Philos. M a g., 1957, **2**, № 21, 1171—1175 (англ.)

Проведено электронномикроскопич. исследование монокристаллов линейного полиэтилена Марлекс 50, полученных кристаллизацией из горячего ксилольного р-ра в жидкости или путем испарения р-рителя. В зависимости от конц-ии р-ра и т-ры при кристаллизации в форме суспензии были получены ромбич. и дендритные кристаллы. Первичным продуктом кристаллизации является плоский монокристалл. Наблюдаемая система спиральных террас, образующих пирамиду, характерна для роста монокристалла путем винтовой дислокации. Полученная электронограмма показывает, что ось цепных молекул *c* перпендикулярна поверхности кристалла. Толщина основной и последующих ступенек, составляющая в среднем ~ 100Å, отвечает расстоянию между последовательными изгибами и должна соответствовать величине центральной дислокации. На основании полученных данных авторы приходят к заключению о наличии складчатой конфигурации. О. Ив

20218. Оценка кристалличности целлюлозы на основании рентгенограмм. А н т - В у о р и н е н (Evaluation of the crystallinity of cellulose from the X-ray diffraction pictures. A n t - W u o r i n e n O l l i), Paperi ja Puu, 1955, **37**, № 8, 335—368 (англ.)

Отказываясь от применения метода Германса (Hermans P. H., Weidinger A., J. Appl. Phys., 1948, 19, 491) для колич. оценки степени кристалличности целлюлозы, автор вводит понятие индекса кристаллизации (ИК), являющегося рентгеновской характеристикой целлюлозного материала. Этот новый численный параметр, который выводится из кривых плотности рентгенограмм Дебая — Шоррера, не определяет непосредственно процентное отношение аморфной и кристаллич. фаз, но характеризует степень упорядоченности кристаллич. областей целлюлозы. Вычисленные для 10 различных образцов целлюлозы льна, хлопка, древесины и вискозы ИК лежат в пределах 0,74 (лен) —0,30 (вискоза). Полученные значения ИК хорошо согласуются с сорбционной способностью исследованных препаратов целлюлозы в отношении паров воды. Приведено детальное описание примененной аппаратуры и техники эксперимента. О. Ив

20219. Внедрение йода и таллия в неупорядоченные и упорядоченные области целлюлозных волокон; к вопросу о реакциях целлюлозы. Х е с с, Ш т е й н м а н, К и с с и г, А в и з ь е (Einlagerung von Jod und Thallium in die gitterungeordneten und gittergeordneten Bereiche von Zellulosefasern; ein Beitrag zur Reaktionsweise von Zellulose. H e s s K., S t e i n m a n n R., K i e s s i g H., A v i s i e r s I.), Kolloid.-Z., 1957, **153**, № 2, 128—155 (нем.)

Для исследования тонкой структуры целлюлозных

волокон авторами была использована р-ция высокоориентированного вискозного волокна (Кольвадур, Колькорд NX), фортизана, хлопка, рами, сосновой целлюлозы (Модокорд) с J и Tl; приведены также сравнительные данные для волокна Куралон на основе поливинилового спирта. Для йодирования применялся водн. р-р J в KJ. Добавление нейтр. солей позволяло довести содержание J в волокне до 120% от его веса. При содержании J, равном 11—12%, не наблюдается изменения рентгенограммы волокна, следовательно, присоединение J ограничивается неупорядоченными областями. Однако, начиная с 12%, на рентгенограммах появляются переходящие друг в друга новые экваториальные интерференции: I_3 с d=9—10 A, при одновременном ослаблении интерференций целлюлозы II A_0, A_3A_4, вследствие искажения решетки за счет направленного внедрения J в упорядоченные области; I_2 с d = 14—16A и при высоком содержании J (70—120%) I_1 с d = 20—21A. При обработке йодированного волокна водой происходит вымывание J из неупорядоченных областей. Этот процесс сопровождается проникновением J из упорядоченных в неупорядоченные области. В результате такого ступенчатого дейодирования решетка целлюлозы полностью регенерируется при остаточном содержании J в 6—9%, причем последний находится исключительно в неупорядоченных областях. Полученные таким образом препараты, содержащие 1—6% J, оказались пригодными для исследования в электронном микроскопе с целью доказательства больших периодов в направлении волокна. Приведены результаты исследований в поляризационном микроскопе препаратов различной степени йодирования до и после обработки водой. Введение таллия осуществлялось действием бензольного р-ра этилата Tl на смоченное эфиром волокно с последующей обработкой полученного продукта йодистым метилом. Характерные изменения в интерференционной картине, обусловливаемые внедрением Tl в упорядоченные области, наблюдаются при содержании Tl, начиная с 8—9%. Целлюлозные интерференции полностью исчезают при содержании 35—36% Tl. О. Ив

20220. **Эффект Вайсенберга. Накагава** (ワイセンベルク効果. 中川鶴太郎), 科學, Кагаку, 1955, 25, № 7, 349—354 (японск.)

20221. **Динамические механические свойства полигексена-1. Кьюрат, Пассалья, Паризер** (Dynamic mechanical properties of polyhexene-1. Kurath Sheldon F., Passaglia Elio, Pariser Rudolph), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 4, 499—502 (англ.)

Динамические, механич. свойства полигексена-1 исследованы с помощью двойного электродинамич. преобразователя в области частот 25—2500 *гц* и т-р от −27,5 до +70°. Изучена также релаксация напряжений при различных т-рах. Для получения кривых динамич. модуля сдвига и потерь в широком интервале частот (9 порядков) применен известный метод сдвига эксперим. кривых вдоль оси lg ω. Температурная зависимость фактора a_T описывается ур-нием Уильямса, Ландела и Ферри. Найдено распределение времен релаксации при 25°; при этом получены согласующиеся между собой данные как из динамич. измерений, так и из релаксации. Функция распределения аналогична таковой для полиизобутилена; она линейна в широком интервале времен и имеет максимум при $\tau \sim 10^{-7}$ сек. Ю. Лазуркин

20222. **Механические свойства натурального и синтетических каучуков. Бьюк** (Mechanical properties of natural and synthetic rubbers. Bueche F.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 110, 305—324 (англ.; рез. франц., нем.)

В области т-р от −70 до +60° исследована ползучесть при малом (до 5%) растяжении НК, GR-S, полимеризованного при низких (I) и высоких (II) т-рах; полибутадиена (III); синтетич. полиизопрена (IV). На основании принципа временно-температурной суперпозиции построены единые кривые зависимости податливости от логарифма времени в интервале времен 10^{-10}—10^5 мин. при 10°. При развитии квазиравновесной высокоэластич. деформации на кривой образуется прямолинейный участок (плато) с наклоном k. Показано, что кол-во теплоты, которое выделяется при периодич. изгибании образца, пропорционально k. Измерения показали, что как у сырых, так и у вулканизованных образцов I и II плато меньше, а k значительно больше, чем у соответствующих образцов НК; это означает, что при обычных степенях вулканизации в GR-S практически не образуется механически стабильной сетки, т. е. эти материалы под действием нагрузки не достигают равновесного значения удлинения. Исследована также ползучесть в зависимости от кол-ва наполнителя; добавление угольной сажи увеличивает стабильность сетки. Ненаполненный III по своим свойствам подобен GR-S. Кривые ползучести оказались очень чувствительными к кристаллизации. В ходе исследования было обнаружено, что I, II и III могут кристаллизоваться. Т. Хазанович

20223. **Прочность пластиков ниже температуры стеклования. Бьюк** (Tensile strength of plastics below the glass temperature. Bueche F.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 7, 784—787 (англ.)

Предложенная автором ранее (РЖФиз, 1958, 3315) теория прочности пластиков и каучуков распространена на случай быстрых испытаний или низких т-р (ниже т-ры стеклования). Показано, что число связей, не разорвавшихся через время t после приложения нагрузки, равно $N = N_0 \exp(-p\omega t)$, где ω — частота колебания сегмента цепи, которому принадлежит связь, $p = \exp[-(E-F\delta)/kT]$, E — энергия связи, F — нагрузка на одну связь и 2δ — разрывная длина связи. Поэтому нагрузка, приходящаяся на одну неразорвавшуюся связь, возрастает с t по закону $F = F_0 \exp(p\omega t)$ и при $p\omega t \approx 1$ образец разрывается. Переходя от F_0 к напряжению образца $\bar{F} = nF_0$ (n — число связей, параллельных приложенной силе, приходящихся на единицу сечения), автор получает, что время разрыва t связано с приложенным напряжением по закону $\bar{F} = 0{,}37(n/\delta)E - 0{,}37(nkT/\delta)\ln(t\omega)$. Для проверки этого ур-ния исследован разрыв образцов полистирола и полиметилметакрилата с мол. в. $\sim 3 \cdot 10^6$. При малых t или низких т-рах и в каучукоподобной области $\bar{F}$ линейно зависит от ln t, как предсказывает теория. В узкой промежуточной области зависимость $\bar{F}$ от ln t нелинейна. О. Птицын

20224. **Устройство для измерения поглощения энергии пленками при больших скоростях деформации. Спанглер, Купер** (Equipment to measure the energy absorption of films at high strain rates. Spangler R. D., Cooper E. B.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 3, 329—333 (англ.)

Разработано устройство, позволяющее измерять энергию, поглощенную полимерной пленкой при пролете сквозь нее шарика со скоростью 6—240 *м/сек.* Эта энергия определялась как разность кинетич. энергий шарика до и после пролета сквозь пленку. Скорость шарика в последнем случае измерялась по времени пролета известного расстояния между двумя фотоэлементами. Шарик выстреливался с помощью сжатого воздуха, причем его скорость и энергию можно было варьировать путем выбора размеров и материала. Т-ра испытуемой пленки могла изменяться от −40 до +80°. Размер ее составлял обычно ~ 3 × 3 *см.* Приведены эксперим. результаты для пленок из май-

лара (полиэфир), поливинилхлоридполивинилацетата, винилиденхлорида, целлофана и полиэтилена. Работа разрушения пленки из майлара в ~2,5 раза больше, чем для полиэтилена, как в надрезанном, так и ненадрезанном состоянии. Ю. Лазуркин

20225. Влияние степени полимеризации, ее распределения и ориентации молекул на механические свойства высокополимеров. Цудзи (**分子重合度, 重合度分配ならびに分子配列と機械的性質. 辻和一郎**), **工業化學雜誌,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 764—767 (японск.)

Исследованы пленки ацетилцеллюлозы, хлорвинила, полиметилметакрилата и поливинилового спирта, изготовленные из различных фракций соответствующих полимеров. Ли Мен-юи

20226. Наблюдения поведения линейного полиэтилена, подвергнутого термической деструкции. Кавафян (Observations on the behavior of linear polyethylenes derived from heat degradation studies. Kavafian G.), J. Polymer. Sci., 1957, 24, № 107, 499—501 (англ.)

Показано, что разрывная прочность высококристаллич. линейного полиэтилена (I), выдержанного в течение разных промежутков времени при 100° в присутствии кислорода воздуха, резко уменьшается. Это не является, однако, следствием деструкции полимерных цепей во всем объеме образца, так как при переформовании механич. свойства образца восстанавливаются. По мнению автора, окислительная деструкция затрагивает лишь относительно напряженные пористые аморфные участки I, в то время как плотные и высокоупорядоченные кристаллич. области I гораздо более устойчивы к хим. и механич. воздействиям. Поэтому поведение полимера ниже т-ры плавления кристаллов будет в большой степени зависеть от структуры и свойств промежуточных участков между кристаллич. областями. Н. Платэ

20227. О зависимости пластифицирующего действия от структуры внешнего пластификатора. Вюрстлин, Клейн (Zur Abhängigkeit der Weichmacherwirksamkeit vom strukturellen Bau der äußeren Weichmacher. Würstlin F., Klein H.), Kunststoffe, 1957, 47, № 9, 527—529 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрено влияние т-ры стеклования пластификатора на его пластифицирующую способность, определяемую по снижению т-ры стеклования ΔT чистого полимера при введении пластификатора. Исследованы пластификаторы (диметилциклогексилфталат, трикрезилфосфат, ди-*н*-гексилфталат и ди-*н*-бутиладипат) с т-рами максимума диэлектрич. потерь t' при частоте 10^6 *гц* от +6 до —85° С и полимеры (поливинилхлорид, сополимер стирола с акрилонитрилом, поливинилацетат и полихлоропрен) с т-рами стеклования, определенными по диэлектрич. потерям от +151 до —9° С. Для каждого полимера и пластификатора соблюдается зависимость $1/T = C'' \cdot (1/T'') + C' \cdot (1/T')$, где C'' и C' — конц-ии в вес.%; T'' и T' — т-ры в °К. Эффективность пластификатора ΔT тем выше, чем больше разность $T'' - T'$; если $T'' - T'$ имеет отрицательное значение, то введение пластификатора приводит к повышению жесткости системы. Полученные данные показывают, что пластифицирующая способность пластификаторов определяется внутренней подвижностью их молекул и не зависит от пластифицируемого полимера. Ю. Л.

20228. Концевые поправки при течении полиэтилена сквозь капилляры. Багли (End corrections in the capillary flow of polyethylene. Bagley E. B.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 5, 624—627 (англ.)

Экспериментально изучены концевые эффекты, увеличивающие сопротивление при течении расплава полиэтилена (I) по капиллярам (К) вследствие дополнительного градиента скорости в месте входа потока в К. Концевая поправка n вводилась через эффективную длину К $L + nR$, где L — длина, R — радиус К. Опыты проводились при 190°, течение I шло под давлением N_2, расход Q определялся взвешиванием. Радиусы К составляли 0,25—0,95 *мм*, L/R — от нуля до 30. Условная максим. скорость сдвига определялась по ф-ле $G_n = 4Q/(\pi R^3)$. Зависимость $\lg G_n$ от $\lg P$ (P — давление) подтверждает неньютоновский характер течения I. На прямых наблюдается излом, отвечающий изменению режима течения и переходу от гладкой выходящей из К нити к шероховатой, разорванной. Крит. напряжение при этом не зависит от L/R. Показана правильность способа введения поправки n (из прямолинейной зависимости давления при постоянном значении G_n от L/R), пригодного, следовательно, и при неньютоновском течении. Кривые $\lg G_n$ (F — напряжение сдвига у стенки К) для различных К сводятся в одну при введении поправки. Из рассмотрения зависимости n от G_n сделан вывод, что наступление крит. явлений при некотором напряжении обусловлено разрывами в жидкости у входа в капилляр. Ю. Лазуркин

20229. Адгезия высокополимеров. 3. Влияние на адгезию к целлофану величины, формы и полярности молекул высокополимера. Воюцкий С. С., Шаповалова А. И., Писаренко А. П., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 274—280

Исследовано влияние на адгезию к целлофану величины, формы и полярности молекул высокополимеров на примере полиизобутиленов, полиизопренов, полибутадиенов, бутадиенстирольных и бутадиеннитрильных сополимеров. Показано, что адгезия возрастает с уменьшением мол. веса, однако оптимальные условия для склейки должны учитывать и когезионную прочность полимера, которая уменьшается с уменьшением мол. веса. Наличие коротких разветвлений в молекулах высокополимера резко снижает адгезию из-за уменьшения диффузионной способности, что особенно сказывается при наличии дополнительных метильных групп. Однако если боковые привески достаточной длинны, они могут играть роль отдельных цепей, диффундирующих по стерич. причинам лучше, чем серединные участки мол. цепей. Присутствие или увеличение числа полярных групп в высокополимере снижает его способность к адгезии к целлофану вследствие увеличения жесткости и размера молекулы и ухудшения диффузионной способности полимера. Полученные результаты объяснены с точки зрения развиваемой авторами диффузионной теории адгезии. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 27048. Н. Платэ

20230. Адсорбирующие матричные полимеры. Уагнер (Matrix-formed adsorbing polymers. Wagner Herman B.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1059—1060 (англ.)

Описан метод получения высокопористых полимеров. В качестве матричного в-ва применялся гель кремнекислоты с объемом пор 0,80 *мл/г*; гель насыщался эпоксидным преполимером. После заполнения проводилась полимеризация и матрица силикагеля удалялась путем обработки 27%-ной HF. Полученные «гель-реплики» обладают значительной способностью к поглощению воды (0,48 *г/г* при относительной влажности 100%) и после обработки 5%-ной щелочью и промывки способны связывать ионы цинка, меди и водорода. Ю. Липатов

20231. Абсорбция силиконового масла плавленым полихлортрифторэтиленом. Фуруя (**熔融ポリクロロトリフルオロエチレンによるシリコン油の吸収について. 古谷進**), **高分子化學,** Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 138, 420—424 (японск.; рез. англ.)

Образцы различных марок полихлортрифторэтилена (I) в виде прозрачных бесцветных дисков толщиной 1 *мм* и диам. 6 *см* погружались на 30 мин. в силиконовое масло (II) при 203—298°, а затем в C_6H_6 для удаления II с поверхности I. C_6H_6 удалялся фильтровальной бумагой, и I сушился в вакууме. При 215—300° образцы I увеличиваются в весе на 8%, что указывает на абсорбцию II. Диэлектрич. потери II ($tg\,\delta = 5\cdot10^{-4}$ независимо от частоты) указывают на его неполярность. Изменение в объеме при набухании плавленого I в II близко к изменению объема при набухании I в *м*-ксилоле и толуоле при 25°. Сделан вывод, что при набухании плавленого I в II соблюдается аддитивность объемов. Из резюме автора

20232. Плотность частиц полистирольных и поливинилтолуольных латексов. Пью, Хеллер (Density of polystyrene and polyvinyltoluene latex particles. Pugh Thomas L., Heller Wilfried), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 2, 173—180 (англ.)

Предложен дифференциальный пикнометрич. метод, основанный на одновременном измерении объемов и весов жидкости в двух стеклянных пикнометрах — с водой и с латексом, заключенных в общий медный блок; метод позволяет определить плотность частиц латекса ϱ с точностью до 7-го знака. Однако практически, учитывая недостаточную воспроизводимость свойств латекса, представляющего собой 3-компонентную систему (вода, полимер, стабилизатор) следует ограничиться 5 знаками. Измерения на ряде монодисперсных полистирольных латексов с диам. частиц 240—950 *мμ* при т-ре 24,84° дают среднее значение $\varrho = 1{,}0569 \pm 0{,}0019$; для поливинилтолуольных латексов с частицами 47—590 *мμ* получено среднее значение $\varrho = 1{,}0258 \pm 0{,}0012$. Измеренные значения ϱ почти не зависят от размера частиц и могут быть использованы для точного расчета диаметра частиц по величине светорассеяния. И. Слоним

20233. Зависимость между способностью к подавлению максимума на полярографической кривой и молекулярным весом некоторых полиэтиленгликолей. Бадинан, Бушерль (Relations entre le pouvoir inhibiteur de maximums en polarographie et la grandeur moléculaire de quelques polyéthylène glycols. Badinand André, Boucherle André), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8-9, 1021—1022 (франц.)

Степень полимеризации *P* технич. полиэтиленгликолей может быть определена по их способности подавлять максимум на полярографич. кривых Pb, Ni и Cu в р-рах $CuCl_2$ при конц-ии ионов металла 0,005 *M*. Способность к подавлению максимума правильно возрастает с повышением мол. веса. Напр., при полярографировании Pb конц-ия полиэтиленгликолей, уменьшающая высоту максимума в 2 раза, составляет 1,2 *мг/л* при $P = 400$ и 4,2 *мг/л* при $P = 6000$. Н. Мотовилова

20234. Структура и реакционная способность в реакциях радикальной полимеризации. Мартин-Гусман (Estructura y reactividad en reacciones de polimerización por radicales. Martín Guzmán G.), Rev. cienc. apl., 1957, 11, № 4, 289—300 (исп.) Обзор. Библ. 14 назв. Х. Б.

20235. Способ приготовления среды с линейным градиентом плотности и ее применение для изучения кинетики полимеризации. Вихтерле, Зелингер (Způsob přípravy lineárních gradientů hustoty a jejich použití pro studium polymerace. Wichterle Oto, Zelinger Jiří), Chem. průmysl, 1957, 7, № 5, 265—268 (чешск.; рез. русск., англ.)

Разработан новый способ приготовления среды с линейным градиентом плотности, пригодным для целей изучения кинетики полимеризации. На основании изменения положения капли полимеризующегося мономера в столбе градиента плотности изучалась кинетика процесса полимеризации. Сопоставлением нового метода с другими методами установлена его пригодность для изучения кинетики полимеризации. Преимущество нового способа заключается в его простоте и незначительном расходе мономера. Резюме авторов

20236. Кинетика полимеризации винилацетата в растворе. I. Испытание экспериментальных методов и кинетика полимеризации в блоке. II. Константа передачи цепи через молекулу перекиси бензоила. Мацумото, Маэда (酢酸ビニル溶液重合の動力學的研究. 第 1 報. 實驗方法の吟味および塊狀重合の動力學. 第2報. 過酸化ベンゾイルの連鎖移動作用. 松本昌一, 前田正泰), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 126, 428—441; 441—444 (японск.)

I. Скорость полимеризации (*V*) винилацетата (в дилатометре малого диаметра) пропорциональна квадратному корню из конц-ии инициатора (нитрил α,α′-азоизомасляной к-ты). При 60° отношение константы скорости обрыва цепи к квадрату константы скорости роста цепи равно 2,6, константа передачи цепи через мономер равна $1{,}9\cdot10^{-4}$.

II. Константа скорости р-ции передачи цепи через перекись бензоила (*k*) равна 0,09 (определена из измерений скорости и степени полимеризации и мол. конц-ий мономера, р-рителя — CH_3OH или CH_3COOCH_3 и перекиси бензоила). Из величин *k* для полимеризации винилацетата и стирола вычислены константы *Q* и *e* для перекиси бензоила (соответственно $4{,}9\cdot10^{-4}$ и 5,02).

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 5, 3252. Eiichi Wada

20237. Полимеризация акриловой кислоты и ее аммонийной и аминовой соли в водной среде. Ито, Судзуки (アクリル酸ならびにそのアンモーウムおよびアミン鹽の水溶液重合について. 伊藤博夫, 鈴木重成), 工業化學雜誌, Kogē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 717—719 (японск.)

Полимеризацию проводили в аммиачном р-ре или в р-ре этиламина. В присутствии надсернокислого NH_4 полимеризация акрилата NH_4 и этиламиновой соли акриловой к-ты характеризуется энергиями активации 16,9 и 24,7 *ккал/моль*. Ли Мен-юн

20238. Сополимеризация акриловой к-ты и ее натровой соли с акрилнитрилом в водной среде. Ито, Судзуки (アクリル酸およびそのソーダ鹽とアクリロニリトルとの水溶液共重合について. 伊藤博夫, 鈴木重成), 工業化學雜誌, Kogē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 627—629 (японск.)

20239. Фотохимическое присоединение бромтрихлорметана к винилацетату. Бенгоу, Томсон (The photochemical addition of bromo-trichloromethane to vinyl acetate. Bengough W. I., Thomson R. A. M.), Chemistry and Industry, 1957, № 14, 426 (англ.)

С целью проверки предположения Мельвилля и др. (РЖХим, 1954, 23227) о том, что при облучении УФ-светом смеси винилацетата (I) и CCl_3Br практически не происходит присоединения молекул I к поливинилацетатному радикалу, авторы исследовали строение продуктов р-ции, полученных при соотношении I : CCl_3Br = 1 : 1, 1 : 10 и 1 : 100 (мол.), и показали, что при указанных соотношениях в ходе р-ции образуется только продукт присоединения CCl_3Br к I (1 : 1). А. Праведников

20240. Полимеризация изобутилена под действием излучения большой энергии. Дейвисон, Пиннер, Уоррaлл (Polymerization of isobutene with high energy radiation. Davison W. H. T., Pinner

S. H., Worrall R.), Chemistry and Industry, 1957, № 38, 1274 (англ.)

Жидкий изобутилен (I) при —80° под действием γ-излучения Co^{60} (10^3 рад/мин) и электронов с энергией 2 *Мэв* (10^8 рад/мин) образуется полимер, идентичный с обычным полиизобутиленом (ИК-спектр); полимер выделяется во время облучения в виде набухшего геля. Интенсивность облучения мало влияет на глубину превращения и мол. вес полимера; с увеличением дозы облучения мол. вес полимера (определенный по вязкости) и глубина превращения, рассчитанная на единицу дозы облучения, уменьшаются. При облучении электронами диизобутилен, O_2 и бензохинон являются ингибиторами процесса. При добавке 34,4% CCl_4 выход полимера возрастает в ~1,5 раза, мол. вес остается неизменным. При облучении 13%-ного р-ра I в пропане при малом уменьшении выхода полимера мол. вес его уменьшается. Предполагается, что полимеризация I протекает по ионному механизму. Под действием облучения полимер подвергается частичной деструкции и низкомолекулярные ненасыщ. продукты деструкции ингибируют процесс. Т. Гриценко

20241. Влияние γ-излучения на полимеризацию стирола и изменение некоторых физических констант образующихся полимеров. Дриго, Де-Марко (Polimerizzazione dello stirene in presenza di raggi gamma e conseguenti modificazioni di alcune costanti fisiche dei polimeri ottenuti. Drigo Angelo, De Marco Licia), Ricerca scient., 1957, **27**, № 3, 721—729 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследовано влияние на термич. полимеризацию α-стирола при 55—85° в атмосфере Ar γ-излучения Co^{60} интенсивностью 1000—1500 рентген/час. У получающихся полимеров определялись показатель преломления, плотность, средний мол. вес и коэф. поглощения в ИК-области (908,5 $см^{-1}$). Образцы, подвергшиеся воздействию γ-лучей до глубины полимеризации ~50%, полимеризуются далее без облучения, причем быстрее не только совсем не облучавшихся образцов, но и образцов, полимеризация которых проводилась все время при облучении. В. Щекин

20242. Новые катализаторы полимеризации метилметакрилата. Лал, Грин, Эллис (New polymerization catalysts for methyl methacrylate. Lal Joginder, Green Richard, Ellis Sylvia), J. Polymer. Sci., 1957, **24**, № 105, 75—84 (англ.; рез. нем., франц.)

Эквимолекулярная смесь N,N'-диметиланилина (I) и сульфимида *o*-бензойной к-ты или сахарина (II) вызывает полимеризацию (П) метилметакрилата (III) в атмосфере N_2 при 58° (10 *мл* III, 1 мол.% I и II, время — 1 час, выход ~10% полимера). При применении заранее приготовленной соли из I и II выход полимера меньше (~6%). В указанных условиях полимеризуются также метилакрилат и акрилонитрил, винилацетат не полимеризуется. Замена групп CH_3 в I на C_2H_5 и C_3H_7 приводит к снижению выхода полимера. Электронодонорные группы увеличивают, электроноакцепторные группы снижают выход полимера. П полностью ингибируется введением 4 вес.% гидрохинона. П III вызывают также смеси из I и различных к-т, но действие их менее эффективно, чем смесь I + II. Выход полимера увеличивается с увеличением силы к-ты (в присутствии CH_3COOH и CCl_3COOH выходы полимеров 1,34 и 9,45% соответственно). Р. Милютинская

20243. Влияние соотношения между перекисью бензоила и диметиланилином на скорость полимеризации метилметакрилата, инициированную перекисью бензоила в бензоле. Имото, Тёэ, Такацуги (メチルメタクリレートのベンゼン溶液重合において，觸媒としての過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンの使用比が重合速度に及ぼす影響について．井本稔，[illegible]，高次博），工業化學雜誌， Коrё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 451—453 (японск.)

См. также РЖХим, 1956, 50998. Р. Милютинская

20244. О полимеризации анетола с BF_3. Сеччи, Мамели (Sulla polimerizzazione dell'anetolo con BF_3. Secci Mario, Mameli Luciano), Ann. chimica, 1957, **47**, № 5, 580—585 (итал.)

Изучена полимеризация анетола в присутствии BF_3 при т-рах от ~20 до —77°. В этих условиях получаются полимеры с мол. в. 654—1667 и т-рой размягчения 250—360°; мол. вес полимеров растет с понижением т-ры полимеризации. Полимеры аморфны, насыщены, поглощают Br_2 только путем замещения и содержат в молекуле группы C—CH_3, а также связанный B. На концах цепи полимера содержатся атом F и группа BF_2. В р-р 30 *г* анетола в 50 *мл* серного эфира пропускался BF_3 в течение 20 мин. Получающаяся студенистая масса темно-красного цвета выливалась в петр. эфир; образующийся хлопьевидный осадок очищался растворением в C_6H_6 и $CHCl_3$ и повторным осаждением петр. эфиром. Выход 5—15%. В. Щекин

20245. Развитие метода полимеризации, разработанного Циглером. Судзуки (チーグラー重合法の發展．鈴木幹雄),化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 7, 15—18 (японск.)

Метод полимеризации Циглера применяется также для полимеризации бутилена, пропилена и диеновых углеводородов. Этим методом получен новый СК, который не отличается по строению от НК. Ли Мен-юн

20246. К вопросу о вулканизации высокоэластических полимеров. Сообщение 14. Роль окислов при вулканизации соединениями тиурамового ряда (I). Шеле, Туссен, Штанге (Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 14. Mitt. Die Rolle der Oxyde bei der Vulkanisation durch Verbindungen der Thiuramreihe (I). Scheele Walter, Toussaint Horst-Eckart, Stange Peter), Kautschuk und Gummi, 1957, **10**, № 5, WT109—WT115 (нем.)

При вулканизации нитрильного каучука тетраэтилтиурамдисульфидом (I) при 120° предельное кол-во образующегося дитиокарбамата Zn (II) составляет 66 мол.%, т. е. является таким же, как при вулканизации НК (РЖХим, 1957, 13388). Р-ции расхода I и образования II подчиняются ур-нию 1-го порядка. При постоянной конц-ии I (10 ммолей) с увеличением конц-ии ZnO (62,5—500 ммолей) константы скоростей р-ций образования II (k_2) и расхода I (k_1) линейно возрастают. При изменении конц-ий I (5—30) и ZnO (62,5—375 ммолей) при постоянном мол. отношении (12,5) сохраняется 1-й порядок обеих р-ций. При этом k_1 не зависит от конц-ии реагентов, а k_2 увеличивается с увеличением их конц-ии. При постоянной конц-ии ZnO (250 ммолей) с увеличением конц-ии I (6,67—40 ммолей) k_2 остается постоянной, k_1 убывает по гиперболич. закону. При вулканизации НК при постоянной конц-ии I (10 ммолей) с увеличением конц-ии ZnO (31,25—500 ммолей) k_1 и k_2 возрастают нелинейно, что объясняется различной степенью деструкции НК на вальцах при изменении кол-ва вводимых в-в. При постоянном мол. отношении I : ZnO = 12,5 k_1 не меняется, k_2 увеличивается. Сообщение 13 см. РЖХим, 1958, 3203. И. Туторский

20247. Механизм радиационного сшивания полиэтилена. Пирсон (Mechanism of the radiation crosslinking of polyethylene. Pearson R. W.), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 109, 189—200 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассмотрены имеющиеся в литературе данные о ра-

диолизе полиэтилена и различных низкомолекулярных углеводородов. Сделано предположение, что промежуточным продуктом при сшивании полимерных молекул являются виниленовые двойные связи, образующиеся в ходе облучения. Предложена схема р-ций, протекающих при облучении полиэтилена, дана математич. обработка этой схемы. А. Праведников

20248. **Деструкция полиметакрилата в растворе под действием γ-излучения Co^{60}; ускоряющее и замедляющее действие некоторых растворителей и растворенных веществ. Хенглейн, Шнейдер, Шнабель** (Der Abbau des Polymethacrylesters in Lösung durch ^{60}Co-Gamma-Strahlen: Beschleunigende und verzögernde Wirkung einiger Lösungsmittel und gelöster Stoffe. Henglein Arnim, Schneider Christel, Schnabel Wolfram), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 5-6, 339—358 (нем.)

Вискозиметрически исследована скорость радиолитич. деструкции полиметилметакрилата (I) в различных р-рителях. Наименьшая скорость распада I обнаружена в C_6H_6, что объясняется авторами переносом энергии от возбужденных молекул I к молекулам C_6H_6. В CCl_4, $CHCl_3$, диоксане и хлорбензоле скорости распада I значительно больше. По-видимому, атомы Cl, образующиеся при радиолизе этих р-рителей, взаимодействуют с молекулами I. В смесях $C_6H_6 + CCl_4$ и $C_6H_6 + CHCl_3$ скорость разложения I меньше, чем в каждом р-рителе в отдельности. Это обусловлено, по мнению авторов, взаимодействием Cl с C_6H_6 и переносом энергии возбуждения от I к CCl_4 и $CHCl_3$. Аналогичные результаты получены со смесями $CHCl_3$ + диоксан и $CHCl_3 + CCl_4$. В присутствии O_2 распад I в CCl_4, $CHCl_3$ и ацетоне ускоряется, а в C_6H_6, C_6H_5Cl, диоксане и этилацетате замедляется. Дифенилпикрилгидразил и J_2 ингибируют разложение I, образуя с I при облучении в $CHCl_3$ соединение, не устойчивое на воздухе. В. Кронгауз

20249. **Влияние низкомолекулярных соединений на фотохимическую деструкцию полистирола. Коршак В. В., Мозгова К. К., Засечкина А. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1866—1873

При облучении пленок из полистирола (I) светом лампы ПРК-2 (10 час. при 20°) прочность, эластичность и мол. вес I уменьшаются, появляется нерастворимая фракция и увеличивается поглощение в УФ-области. В меньшей степени изменяются свойства I при облучении светом с λ 300—320 *мμ* (50 час. при 20°). Добавка 1% диксантилена (II) ускоряет фотодеструкцию I. II разрушается полностью при действии суммарного облучения и частично при облучении светом с длиной волны 300—320 *мμ*. Сенсибилизирующее действие II объясняется ускорением деструкции под действием свободных радикалов, образующихся при распаде II. Фотодеструкция I ускоряется значительно в присутствии лепидона и незначительно в присутствии диэтилового эфира 2,5-диокситерефталевой к-ты или 2-окси-1-нафтальдазина. Салол, β-метилумбеллиферон или 2-*о*-оксифенилбензоксазол практически не влияют на процесс облучения. В присутствии 1,4-дифенил-1,3-бутадиена (III) механич. свойства и поглощение в УФ-области I не меняются, мол. вес и содержание нерастворимого осадка меняются незначительно. Защитное действие III объясняется фильтровым действием, а также ингибирующим действием III при деструкции. И. Туторский

20250. **О стойкости некоторых органических материалов к разрядам. Михайлов М. М., Лю Цзы-юй**, Ж. техн. физики, 1957, 27, № 5, 940—947

20251. **Влияние кислорода на гидролитическую деструкцию целлюлозы. Хуземан, Шпинглер** (Über den Einfluß von Sauerstoff auf den hydrolytischen Abbau der Cellulose. Husemann E., Spingler E.), Makromolek. Chem., 1957, 24, № 1, 79—82 (нем.)

Определено изменение вязкости, кривой распределения по мол. весам и возрастание альдегидных и кислотных групп при кислотном гидролизе целлюлозы. При гидролизе на воздухе получены кривые распределения с несколькими острыми максимумами, при отсутствии O_2 наблюдается один размытый максимум. Деструкция слабых участков целлюлозной молекулы происходит как под влиянием к-ты, так и при комбинированном окислительном гидролизе. С. Зеликман

20252. **Деполимеризация кремнезема в растворах гидроокиси натрия. Гринберг** (The depolymerization of silica in sodium hydroxide solutions. Greenberg S. A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 960—965 (англ.)

Изучена кинетика деполимеризации кварца и трех видов аморфной SiO_2 при pH 7,1—13,0 и т-ре 30—60° путем измерения электропроводности р-ра и рассеяния света. Скорость р-ции прямо пропорциональна конц-ии SiO_2, не зависит от конц-ии OH^- при $pH > 11$, добавления Na_2SO_4 и скорости перемешивания. Прекращение перемешивания вызывает замедление р-ции. Энергия активации р-ции 21,5 *ккал/моль*. Скорость р-ции увеличивается с ростом уд. поверхности и зависит от структуры аморфной SiO_2. Кварц реагирует значительно медленнее других видов SiO_2. Данные по рассеянию света показывают, что при $pH > 11$ кремниевая к-та в основном находится в виде мономера, в то время как при $pH < 11$ наступает быстрое увеличение мол. веса. А. Ревзин

20253. **Изучение синтезов полиамидов. II. Вязкость растворов продуктов поликонденсации N,N′-диметилгексаметилендиамина с фталевой кислотой. Масуда** (ポリアミドの合成研究. 第2報. N,N′ジメチルヘキサメチレンジアミン. フタル酸縮合重合體の溶液粘度. 増田幸夫), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 140, 540—543 (японск.; рез. англ.)

Получены новые смолы поликонденсацией N,N′-диметилгексаметилендиамина и фталевой к-ты. Эти смолы в отличие от обычных линейных полиамидов обладают лучшей растворимостью в обычных органич. р-рителях. Характеристич. вязкость и мол. вес, определенный криоскопически, связаны ур-нием: $[\eta] = 6{,}9 \cdot 10^{-6} M^{1{,}06}$. Часть I см. РЖХим, 1957, 51516. Из резюме автора

20254. **Полиакриламидоксимы. Схаутеден** (Polyacrylamidoximes. Schouteden F. L. M.), Makromolek. Chem., 1957, 24, № 1, 25—49 (англ.; рез. нем.)

Исследованы производные полиакрилонитрила (I). Первая стадия р-ции заключается в превращении групп-CN в амидоксимные группы. Р-ция проводилась в умеренно конц. р-рах I с р-рами NH_2OH в диметилформамиде. Р-ция практически заканчивается через 14 час., и после превращения всех групп-CN (исчезновение в ИК-спектре поглощения линии 4,5 μ) конц-ия NH_2OH остается без изменения. Ни во время самой р-ции, ни во время промывки и сушки не наблюдалось отщепления NH_3, что указывает на отсутствие р-ции циклизации; полимеры содержат исключительно свободные амидоксимные боковые группы. Р-ция 1-го порядка по отношению к конц-ии групп-CN и NH_2OH; константа скорости при 50° равна $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ *л/моль сек*. Приведены результаты электрометрич. титрования и исследования ИК-спектров полимеров. Н. Мотовилова

20255. **Кротонаты и ацетокротонаты целлюлозы. Энгельман, Экснер** (Über Cellulosecrotonate und Celluloseacetocrotonate. Engelmann Her-

mann, Exner Friedrich), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 2-3, 233—243 (нем.; рез. франц.)

Описаны методы получения кротонатов и ацетокротонатов целлюлозы (Ц). Очень быстро происходит р-ция между Ц и ангидридами к-т в присутствии $HClO_4$ в качестве катализатора и метиленхлорида (р-ритель). При взаимодействии Ц с кротоновым ангидридом получают трикротонат Ц, растворимый в галоидопроизводных углеводородах, тетрагидрофуране, пиридине, HCOOH и не растворимый в ацетоне и бензоле. Аналогично ведут себя ацетокротонаты. Под влиянием перекисей, а также при длительном воздействии УФ-лучей полимер переходит в нерастворимое состояние. При взаимодействии трикротоната Ц с Br_2 образуется целлюлоза-три-дибромбутират; при р-ции с диаминами возникают нерастворимые продукты конденсации, имеющие сетчатое строение.

С. Зеликман

См. также разделы *Каучук натуральный и Синтетический. Резины* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 16836, 17235, 17248, 17251, 17262, 17267, 17274, 17691. Кинетика и механизм полимеризации 17767; деполимеризации. Синтез высокомол. в-ва 17852, 18858, 18885

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Hauff G. m. b. H. 19154
Hefa Ges. 19035
Heirend E. 19749
Henkel and Cie G. m. b. H. 18860, 19862, 20198
Hercules Powder Co. 20109, 20110
Herz E. R. 19101
Hoffman La Roche Inc. 18986, 19000
Hooker Electrochemical Co. 18885
Houdry Process Corp. 19334
Hubmann O. 19222
Hughes F. A. & Co. Ltd 18359
Imperial Chemical Industries Ltd 18979, 19822
Institut Français de pétrole des carburants et Lubrifiants 18880
Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung 19752
Instytut Chemii Ogolnej 18850
Instytut Materiałów Ogniotrwałych 18622
Instytut Techniki Budowlanej 18802
Instytut Tworzyw Sztucznych 20113, 20114
Instytut Włokienni etwa 18620
Jahde H ans 18686
Johnson F. L. 20117
Kade Pharmazeutische Fabrik 19040
Kali-Chemie Akt. Ges. 18540
Kaufmann H. P. 19933
Kellog M. W. Co. 18610, 19335
Kellte Corp. 19935
Kessler M. 19039
Knoll Akt. Ges. Chemische Fabriken 19027
Kobak-Pathé 19158
Kollsman Paul 18242
Koninklijke Nederlandsche Gist and Spiritusfabriek N. V. 19020
Köster F. 19750
Krakowskie Przemysłowe Zjednoczenie Budowlane 18805
Krakowskie Zakłady Farmaceutyczne. Przedsiel iorstwo Panstwowe 18855
Krauss-Maffei Akt. Ges. 18239
Kruckenberg W. 18869 II
Kulčickyi I. 18548
Lakeside Lab. Inc. 18990
Leutz R. 20008
Licentia Patent Verwaltungs G. m. b. H 19843
Łódzkie Zakłady Graficzne 19166
Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Akt. Ges. 18685
Maschinenfabrik Oerlikon 19837
Mathieson Chemical Corp. 18533
May and Baker Ltd 18995
Mazowieckie Zakłady Chemiczne 18804
Merck and Co. Inc. 19007, 19015, 19016
Metallgesellschaft Akt. Ges. 18534, 19226
Mills Terence John 18480
Moldtmann H. G. 19106
Monsanto Chemical Co. 18245, 18693, 18841, 19096, 19833, 19971, 19972
Montecatini (Soc. gen. per. l'Industria Mineraria e Chimica) 18543
MO och Domsjö AB. 20108
National Leal Co. 18624, 19025, 19379
National Research development Corp. 19848
New Wrinkle, Inc. 19932
N. V. Algemeene Norit Maatschappij 19507
N. V. de Bataafsche petroleum Maatschappij 19098, 19364
N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken 18812, 18813
Norddeutsche Hefeindustrie Akt. Ges. 19384
Norton Co. 19845, 19846
Norwich Pharmacal Co. 18867
Novum Apparatebau und Vertriebs G. m. b. H. Fabrikation chem. pharm. Präparate 19100
Nuodex products of Canada, Ltd 19934
Olin Mathieson Chemical Corp. 18517, 18613, 18890, 19856
Organon N. V. 19032
Otto C und Co. G. m. b. H. 19344
Otto Krumml 19026
Oxy-Catalyst, Inc. 18574
Paluszynski Peter 18477
Parke Davis and Co. 18981
Perfogit S. P. A. 19853
Permutit Co. Ltd 18424, 19874
Pennsylvania Salt Manufacturing Co. 18516
Peyre J. L. E. 19753
Phillips Petroleum Co. 19342, 19966
Phoenix Gummiwerke Akt.Ges. 19854
Photochemische Fabrik Roland Risse G. m. b. H. 19151
Pierce G. W. 20174
Pirelli-General Cable Works, Ltd 20115
Plüschweberei Grefrath G. m. b. H. 19873
Potasse et Engrais Chimiques 18566
Preiss S. 19223
Procter and Gamble Co. 19469
Rayonier, Inc. 19840
Ray-O-Vac Co. 18611
Reilly Tar and Chemical Corp. 18911
Reinhard Staeger 19827
Rheinische Kalksteinwerke G. m. b. H. 18538
Rheinpreßuen Akt. Ges. für Bergbau und Chemie 18993
Richter W. 19936
Roche Products Ltd 18997
Rohm and Haas Co. 18858, 18874, 19099, 19467
Rolls-Royce, Ltd 19464
Ruhrchemie Akt. Ges. 18577, 19356
Ruhrgas Akt. Ges. 19227
Schade H. 18865
Schering Akt. Ges. 19006, 19089, 19855
Schlesinger H. I. 18839
Schleussner Fotowerke G. m. b. H. 19162
Schneider F. 18909
Schreier W. 18844
Searle G. D. and Co. 19012
Semtex, Ltd 19867
Separator AB. 20171
Seylaz M. 19875
Shell Development Co. 19097, 19343, 19345, 19347
Siemens und Halske Akt. Ges. 18541
Siemens-Schuckertwerke Akt. Ges. 18240, 19360
Sillnwerk van Baerle & Co. G. m. b. H. 18581
Skinner J. R. 19364 II
Skövde Gasbetong AB 18803
Smeykal K. 18868
Smith, Kline and French International Co. 19037
Smith, Kline and French Lab. 18991
Snyder J. R. 19876
Soc. Alsacienne de Constructions Mécaniques 18680
Soc. Anon. des établissements A. Olier 18423
Soc. Anon des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St. Gobain, Chauny et Cirey 19828
Soc. Carbochimique 18929
Soc. d'Electrochimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques dsUsine 17748
Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture 18536, 18537
Soc. d'Etudes, de Recherches et d'Applications Industrielles et Agricoles «Agrindus» 18567
Soc. du Glucol 19385
Socony Mobil Oil Co. Inc. 18573 19332, 19333, 19353
Socony-Vacuum Oil Co, Inc. 19354
Soc. des Produits Azotes 19350
Soc. Rhodiaceta 20015
Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 17750, 18989, 19842
Solomon F. 18614
Specialties Development Corp. 18481, 18483
Spiess C. F. and Sohn Norddeutsche Affinerie 19086
Standard Elektrik Akt. Ges. 18684
Standard Oil Co. 18360, [illegible], 19357, 19821
Standard Oil Development Co. 18572, 19228, 19820
Stanolind Oil & Gas Co. [illegible]
Starcosa Maschinen und Apparatebau G. m. b. H. [illegible]
Stawnicki Wacław 18476
Stewarts & Lloyd Ltd [illegible]
Stiess P. 19155
Stop-Fire Inc. 18478
Styrene Products Ltd [illegible]
Sun Oil Co. 18899
Svenska Sockerfabriks AB. 19508
Switzer R. C. 19844
Synthese Chemie G. m. b. H. 18863
Télégraphie sans Fil [illegible]
Teuber H. J. 20173
Texaco Development Corp. 18246
Texas Co. 18877, 19358, [illegible]
Thomae K. G .m. b. H. [illegible]
Tide Water Associated Oil Co. 19359
Toyo Koatsu Ind. Incorp. 18575
Fromson Howard A. [illegible]
Union Carbide and Carbon Corp. 18612, 19858
Universal Oil Products Co. 18576, 18848, 19331, [illegible], 19352
UPHA Chem. Pharm. Praparate G. m. b. H. [illegible]
Upjohn Co. 19009, 19010, 19011, 19013, 19014
USA, US Atomic Energy Commission 18504, 18505
US Rubber Co. 19970, [illegible]
Vanderbilt R. T. Co., Inc. 19930
Velsicol Chemical Corp. [illegible]
Vereinigte Alumum-Werke Akt. Ges. 18619
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt. Ges. 19851
Wacker-Chemie G. m. b. H. 18241
Wahl M. 19017
Wallace & Tiernan Inc. [illegible]
Walther und Cie Akt. Ges. 18482
Warszavska Sqółdzielnia Prac «Drogista» 19142
Warszawska Fabryka Motocykli 18621
Weil Walter M. 18546
Weisbrod K. 20009
Whitbread & Co. Ltd 19510
Willi Röhm 19566
Woodall-Dickham Vertical Retort and Oven Construction Co. Ltd 18424
Yarsley V. A. 19755
Zahn und Co. G. m. b. H. 18565
Zimmer P. 18987

Технический редактор *С. А. Литвак*

Подписано к печати 26. III. 1958 г. Тираж 4175 (в т. ч. 775 отд. отт.) Формат бумаги 84×108[1]/16
Заказ 156 Печ. л. 152.07 Бум. л. 15[7]/8 Уч. изд. 104,4

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

Editorial Office Moscow D-219, Baltijsky poselok, 42-B

Цена 31 р. 50 к.

Printed in the USSR